Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

169. BAND, 5. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 30. SEPTEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 169 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen Seite

Oja, O., R. J. Peltonen und M. Koski, Die Bestimmung des Methanolgehaltes in Alkohol mit Schiffschem Reagens. Systematische Fehler und statistische Sicherheit der Nullprobe. Mit 2 Textabbildungen 321

Abd El Raheem, A. A., and F. A. Osman, The Use of Omega Chrome Black Blue G in Chelatometric Titrations 328

Issa, I. M., and M. Hamdy, Oxidation of Sulphides with Alkaline Potassium Permanganate 334

Hartkamp, H., Notiz zur photometrischen Bestimmung des Vanadiums mit Wasserstoffperoxyd. Ausnutzung des isosbestischen Punktes. Mit 2 Textabbildungen . . 339

Sommer, L., Der Nachweis von Titan als Tetraphenylarsoniumsalz der Polyphenolchelate 342

Wunderlich, E., und E. Göhring, Maßanalytische Bestimmung des Germaniums als Brenzcatechin-Germaniumsäure. Mit 1 Textabbildung 346

Wroński, M., Maßanalytische Bestimmung von zweiwertigem Quecksilber in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator 351

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus den Forschungslaboratorien des Staatlichen Alkoholmonopols, Helsinki, Finnland

Die Bestimmung des Methanolgehaltes in Alkohol mit Schiffschem Reagens

Systematische Fehler und statistische Sicherheit der Nullprobe

Von

ONNI OJA, RISTO J. PELTONEN und MIRJAM KOSKI

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. April 1959)

ANT-WUORINEN u. KOTONEN haben früher aus hiesigen Laboratorien Untersuchungen über die Bestimmung des Methylalkoholgehaltes in Alkohol und alkoholhaltigen Getränken vorgelegt[1,2]. Ihre Methode beruht auf der Oxydation des Methanols mit Permanganatlösung zu Formaldehyd, welche mit dem Schiffschen Reagens (fuchsinschweflige Säure) eine farbige Komponente liefert. Die Reaktion wird in genügend saurer Lösung vorgenommen, damit die aus Acetaldehyd mit Fuchsin entstehende Färbung verhindert wird. Zur Messung der erhaltenen Farbstärke wird ein Pulfrich-Stufenphotometer angewendet. Die Methode wird je nach dem Methanolgehalt in zwei Varianten A und B eingeteilt. Bei Variante A liegt die obere Grenze des Methanolgehaltes in 10 gew.-%igem Äthanol bei 250 mg/100 ml und nach Variante B dagegen bei 25 mg/100 ml.

Weil diese photometrische Methode fortlaufend in unseren Laboratorien zur Bestimmung des Methanolgehaltes in Alkohol herangezogen wird, erhebt sich die Frage nach der Genauigkeit und Zuverlässigkeit[3] der Methode dann, wenn als Meßinstrument das Beckman-B Spektrophotometer angewendet wird. Bei der Prüfung der Sache verdienen zuerst zwei Faktorengruppen Aufmerksamkeit: Der systematische Fehler und die Standardabweichung der Methode. Mit Bezug auf die der ersten Gruppe zugehörigen Faktoren haben ANT-WUORINEN u. KOTONEN[2] in Versuchsserien den Einfluß der Reaktionszeit, der Schwefelsäure-Oxalsäurekonzentration und ihrer Menge sowie des Kaliumpermanganats und der Menge an Schiffschem Reagens auf den Extinktionskoeffizienten gezeigt. Alle diese Faktoren verursachen systematische Fehler, falls von der Arbeitsvorschrift abgewichen wird. Die im Rahmen der Methodenstandardisierung bei diesen Faktoren auftretenden kleinen Abweichungen bewirken die Streuung der einzelnen Analysenwerte. Diese Streuung wird zusätzlich beeinflußt durch jene Faktoren, die wir nicht genau erkennen

und daher auch nicht als solche zu bestimmen vermögen. Die Größe der Abweichungen wird statistisch als Standardabweichung der Methode angegeben.

Wird z. B. eine Serie Einzelanalysen an verschiedenen Tagen mit derselben Testlösung wiederholt, so wird die Standardabweichung aller Einzelwerte nach der Gleichung

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{\bar{x}})^2}{N-1}} \tag{1}$$

berechnet, wobei bedeuten: s = Estimat der wahren Standardabweichung der Methode σ bei gegebener Konzentration; x_i = Wert der Einzelanalyse; $\bar{\bar{x}} = \frac{\Sigma x_i}{N}$ = Mittelwert aller Einzelwerte; $(x_i - \bar{\bar{x}})^2$ = die Summe der Quadrate (SQ) insgesamt; N = Zahl der Einzelwerte; $N-1$ = die Freiheitsgrade.

Die Analysenwerte können aber auch nach den Tagen ihrer Ausführung gruppiert und für jede Gruppe ihr Mittelwert ($\bar{\bar{x}}$) und ihre Streuung (s_i^2) berechnet werden. Nun ergeben sich zwei Fragen: 1. Weichen die täglichen Mittelwerte wesentlich voneinander ab, und 2. bilden die täglichen Streuungen eine homogene Gesamtheit?

Um die erste Frage beantworten zu können, muß SQ-insgesamt nach R. A. Fischers Streuungszerlegung innerhalb der täglichen Gruppen und zwischen den täglichen Gruppen zerlegt werden. Die Faktoren stehen in einfacher Beziehung zu einander[4]. Die Summe der Quadrate:

$$\text{SQ (insgesamt)} = \text{SQ (innerhalb der Gruppen)} + \text{SQ (zwischen den Gruppen)} \tag{2}$$

Die Freiheitsgrade:

$$(N-1) = (N-G) + (G-1) \tag{3}$$

G = Die Zahl der Gruppen

Aus diesen Quadratsummen mit zugehörigen Freiheitsgraden werden die entsprechenden Streuungen berechnet, und die erste Frage durch das Streuungsverhältnis

$$v^2 = \frac{s_1^2}{s_0^2} \tag{4}$$

beantwortet. s_1^2 = Streuung zwischen den Gruppen; s_0^2 = Streuung innerhalb der Gruppe.

Auf Grund der statistischen Tabellenwerte für den F-Test sind folgende Aussagen möglich:

$v^2 < F_{(95)}$	mit s_1^2 und s_0^2 zugehörigen Freiheitsgraden, Unterschiede rein zufällig
$F_{(95} \leqq v^2 < F_{(99)}$	mit s_1^2 und s_0^2 zugehörigen Freiheitsgraden, Unterschiede nur wahrscheinlich

$F_{(99)} \leqq v^2 < F_{(99,9)}$ mit s_1^2 und s_0^2 zugehörigen Freiheitsgraden, Unterschiede statistisch gesichert

$v^2 \geqq F_{(99,9)}$ mit s_1^2 und s_0^2 zugehörigen Freiheitsgraden, Unterschiede statistisch stark gesichert.

Die zweite Frage wird BARTLETS Test beantworten, wenn aus den täglichen Streuungen das Quadrat des chi (χ^2) nach der Formel

$$B = \frac{1}{C}\,(n \ln s_0^2 - \Sigma n_i \ln s_i^2) = \frac{2{,}30259}{C}\,(n \log s_0^2 - \Sigma n_i \log s_i^2) \quad (5)$$

$$C = \frac{\Sigma(1/n_i) - 1/n}{3\,(k\text{-}1)} \quad (k = \text{die Anzahl der Gruppen}) \quad (6)$$

berechnet und die Größe B mit dem statistischen Tabellenwert für χ^2 verglichen wird.

Wenn die „Genauigkeit" der Analysenmethode als Standardabweichung innerhalb der homogenen Gruppe angesehen wird, muß eine zuverlässige Methode so übertragbar sein, daß die Mittelwerte der täglichen Gruppen nur zufällige Unterschiede aufweisen[3] (Gleichung 4). Aus diesem Grunde werden die „Genauigkeit und Zuverlässigkeit" der Methanolbestimmungsmethode bei Routinearbeiten in einem Punkte, der Nullprobenserie, untersucht.

Fuchsinreagens

ANT-WUORINEN u. KOTONEN[2] hatten ihre Aufmerksamkeit den zur Herstellung des Farbreagenses verwendeten Fuchsinpräparaten zugewendet und festgestellt, daß „Fuchsinlösungen, die aus verschiedenen Fuchsinsendungen, sogar von derselben Fabrik, hergestellt waren, abweichende Ergebnisse lieferten". Weil die Autoren in diesem Zusammenhang keine Zahlenwerte anführten, verglichen wir zwei Fuchsinqualitäten der gleichen Fabrik: Diamantfuchsin I, große Kristalle Nr. 1356, E. Merck

Tabelle 1. *Vergleich Merckscher Fuchsinpräparate mit dem Pulfrich-Stufenphotometer*

Fuchsinpräparate	Extinktion $E_{1\,cm}$		
	MeOH 0,0	MeOH 9,5	MeOH 18,9
1. Diamantfuchsin I, Nr. 1356	0,000	0,085	0,233
2. Fuchsin, Diamant Nr. 1358	0,016	0,112	0,279

MeOH = Der Methanolgehalt in mg/100 ml in 10 gew.-%igem Äthanol

und Fuchsin, Diamant, große Kristalle Nr. 1358, E. Merck. Als Testlösung wurden 10 gew.-%ige Alkohollösungen, deren Methanolgehalt bekannt war, verwendet und die Bestimmung nach der vorher erwähnten Variante *B* durchgeführt. Der Durchschnitt der Parallelbestimmungen ist als $E_{1\,cm}$-Wert in Tab. 1 wiedergegeben.

Das Resultat ergibt, daß E. Merck's Fuchsinpräparat Nr. 1358 gut dem von Ant-Wuorinen u. Kotonen[2] verwendeten Fuchsin entspricht, während das Präparat Nr. 1356 merkbar kleinere $E_{1\,cm}$-Werte aufweist.

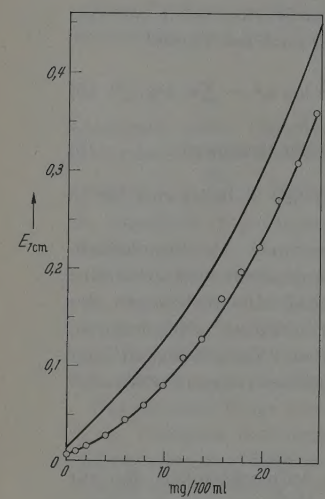


Abb. 1. Vergleichskurven der Methanolbestimmung. ——— Ant-Wuorinen u. Kotonen[2]: Pulfrich-Stufenphotometer, —o—o—o Beckman B-Spektrophotometer

Wenn zur Bereitung des Farbreagenses das E. Merck'sche Fuchsinpräparat Nr. 1356 gebraucht wird, als Standardlösung eine 10gew.-%igeÄthanollösung mit bekanntem Methanolgehalt verwendet wird und wenn die Messungen mit einem Beckman B-Spektrophotometer (575 mμ, 30 mm-Küvette und „sensitivity" 3) geschehen, erhält man die in Abb. 1 dargestellte Eichkurve. Zum Vergleich ist in der gleichen Abb. 1 auch die nach Ant-Wuorinen u. Kotonen[2] für das Pulfrich-Stufenphotometer eingezeichnet. Der Vergleich zeigt die Differenz, die aus den verwendeten Reagentien, dem Meßinstrument und der persönlichen Art der Durchführung der Probe herstammt.

Die Streuungszerlegung der Nullprobenserien

Während zweier Monate wurde an sieben Tagen eine Serie von 10 Einzelbestimmungen durchgeführt. Alle Bestimmungen wurden von der gleichen Person vorgenommen. Als Testlösung wurde bei allen Serien die gleiche 10 gew.-%ige Äthanollösung verwendet, welche in der Zwischenzeit in einer gut verschlossenen Flasche im Kühlschrank aufbewahrt worden war. Die Reagentien waren entweder frisch bereitet, oder sie waren höchstens so alt, wie die Methodenstandardisierung es erlaubte. Die Art der Durchführung der Experimente war die gleiche, wie bei den Proben, die zur Gewinnung der Eichkurve dienten und auch das Meßinstrument war dasselbe (vgl. Tab. 2).

Der Unterschied ist stark gesichert. Die Streuungszerlegung gibt damit an, daß von den sieben Mittelwerten wenigstens zwei wesentlich voneinander abweichen. Nun bleibt noch die Frage offen, ob man bei der Durchführung irgendeiner Serie von 10 Einzelbestimmungen einen systematischen Fehler sehen kann. Die Darstellung des Variationsbereiches der Mittelwerte zeigt an sich (Abb. 2), daß kein Mittelwert speziell vom andern abweicht und daß sie eine homogene Gesamtheit bilden. Demnach ist kein systematischer Fehler als Ausreißerwert zu erkennen

Tabelle 2. *Ablesungen der Durchlässigkeit (Transmission), Durchschnittswerte und Streuungen bei der Nullprobe zur Methanolbestimmung mit dem Beckman B-Spektrophotometer, 575 mμ, 30 mm-Küvette, „sensitivity" 1.*

	1	2	3	4	5	6	7	
	93,2	93,5	93,8	94,2	93,6	92,8	93,8	
	92,7	93,9	93,3	94,2	93,6	93,1	93,7	
	92,9	94,3	93,7	94,2	93,4	93,1	94,0	
	92,8	93,5	93,5	94,2	92,0	93,0	94,0	
	92,9	93,5	93,6	94,0	93,2	93,1	93,9	
	92,8	94,0	93,8	94,1	93,8	93,0	93,0	
	92,7	94,1	93,5	94,0	92,7	92,9	93,3	
	92,5	93,2	93,5	94,0	93,0	93,3	93,4	
	92,2	94,0	93,9	93,5	92,0	93,5	93,7	
	92,2	94,0	93,9	94,2	93,0	93,2	93,1	
$\bar{x}$:	92,69	93,80	93,65	94,06	93,03	93,10	93,59	$\bar{\bar{x}}$=93,417
SQ	0,889	1,100	0,365	0,424	3,641	0,360	1,209	
Streuung	0,09877	0,12222	0,04055	0,04711	0,40455	0,04000	0,13433	

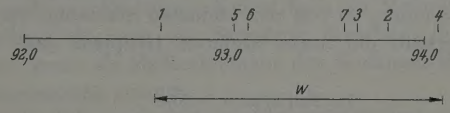


Abb. 2. Variationsbereich (w) der Mittelwerte

Tabelle 3. *Ergebnisse der Streuungszerlegung*

Streuung	Freiheitsgrade	SQ	Durchschnittsquadrat
Zwischen den Gruppen	6	14,312	2,38533
Innerhalb der Gruppen	63	7,988	0,12679
Insgesamt	69	22,300	(0,3232)

Test nach Gleichung 4 $v^2 = \dfrac{2{,}385\,33}{0{,}126\,79} = 18{,}8$

Statistische Tabellenwerte für F

Freiheitsgrad	Statistische Sicherheit		
	95%	99%	99,9%
6/63	2,3	3,1	4,4

und damit die Schlußfolgerung zu ziehen, daß die Mittelwerte der Nullprobenbestimmungen innerhalb der Methodenstandardisierung mehr variieren, als nach der Streuung innerhalb der Gruppen zu erwarten war. Sie weisen eine Streuung von Tag zu Tag auf.

Die Homogenität der Streuung

Wenn man die Standardabweichung innerhalb der Gruppen als Maß der „Genauigkeit" der Methode betrachtet, muß nach den Gleichungen 5 und 6 untersucht werden, ob die Genauigkeit der Durchführung der Bestimmung an allen Tagen die gleiche gewesen ist. Mit anderen Worten, ob man die sieben täglichen Streuungen (Tab. 2) als Stichprobe aus derselben Grundgesamtheit mit der Streuung σ^2 betrachten kann. Bei der Berechnung des Quadrates von χ erhält die Größe B einen Wert von 20,3.

Statistische Tabellenwerte für χ^2

Freiheitsgrad n	Statistische Sicherheit		
	95%	99%	99,9%
6	12,6	16,8	22,5

Der Unterschied ist statistisch gesichert. Die in Serie 5 (Tab. 2) auftretende Streuung ist merkbar größer als die entsprechende Größe in den anderen Serien. Man kann sich fragen, wie unterscheidet sich statistisch diese größte Streuung a) von der kleinsten Streuung, und b) von der Streuung innerhalb der sechs anderen Gruppen nach dem F-Test (Gleichung 4).

Im Fall a) ist $v = 10{,}1$
Im Fall b) ist $v = 5{,}0$

Statistische Tabellenwerte für den F-Test

Freiheitsgrad n_1/n_2		Statistische Sicherheit		
		95%	99%	99,9%
a)	9/9	3,2	5,4	10,2
b)	9/54	2,1	2,8	3,8

Im Fall a) ist der Unterschied der Streuungen statistisch gesichert und im Falle b) ist er stark gesichert. Wird nun die Streuung ohne Serie 5 auf Homogenität geprüft, so erhält die Größe B den Wert 6,8.

Statistische Tabellenwerte für χ^2

Freiheitsgrad n	Statistische Sicherheit 95%
5	11,7

Die Unterschiede der sechs täglichen Streuungen sind rein zufällig. In bezug auf die Ursache der Streuung in Serie 5 soll nur darauf hingewiesen werden, daß in dieser Serie ein frisch hergestelltes Schiffsches Reagens verwendet wurde. In den anderen Serien hingegen war das Reagens unterschiedlichen Alters. Diese mögliche Ursache wurde nicht näher untersucht (vgl. Rankoff, Popoff u. Jovtscheff[5]).

Die Sicherheitsgrenze der Nullprobe

Bei der Kalkulation der Sicherheitsgrenzen wurde die Serie 5 nicht verworfen, weil die routinemäßige Arbeit den Bedingungen der Methodenstandardisierung entsprach.

1. Der Streubereich für Einzelwerte im reinen Zufälligkeitsbereich $[\bar{x} \pm st_{(95)}]$ ist:

Nach Gesamtstreuung 94,6—92,3 T%

Nach Streuung innerhalb der Gruppen 94,1—92,7 T%

2. Der Streubereich der aus 70 Einzelwerten berechneten Mittelwerte $(\bar{x} \pm st_{(95)}/\sqrt{N})$ ist: 93,6—93,3 T%

Zusammenfassung

1. Es wird festgestellt, daß das Fuchsinpräparat Fuchsin Diamant, große Kristalle Nr. 1358, E. Merck, besser dem von Ant-Wuorinen u. Kotonen[2] bei der ursprünglichen Methode verwendeten Fuchsinpräparaten entspricht, als das Diamantfuchsin I, Nr. 1356, E. Merck.

2. Es wird festgestellt, daß die Mittelwerte der täglichen Nullprobenserien einen größeren Streubereich innerhalb der Methodenstandardisierung darstellen, als nach der Streuung innerhalb der Gruppen zu erwarten war, wenn als Meßinstrument das Beckman-B Spektrophotometer zur Anwendung gelangt.

3. Es wird die Inhomogenität der Streuung gezeigt und auf die Verwendung eines zu frischen Fuchsinreagenses hingewiesen.

4. Der Streubereich wird im reinen Zufallsbereich für Einzelwerte aus der Gesamtstreuung und der Streuung innerhalb der Gruppen berechnet und der Streubereich der Mittelwerte der Nullprobe aus 70 Einzelanalysen ermittelt.

Literatur

[1] Ant-Wuorinen, O.: Z. Unters. Lebensmittel **69**, 59 (1935); vgl. diese Z. **117**, 366 (1939). — [2] Ant-Wuorinen, O., u. E. Kotonen: Z. Unters. Lebensmittel **74**, 273 (1937); vgl. diese Z. **117**, 365 (1939). — [3] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [4] Linder, A.: Statistische Methoden, 2. Aufl., Basel 1951. — [5] Rankoff, G., A. Popoff u. A. Jovtscheff: Nahrung **1**, 96 (1957); vgl. diese Z. **161**, 135 (1958).

Onni Oja, Staatlicher Sachverständiger für Alkoholchemie,
Sozialministerium, Helsinki, Finnland

Public Health Laboratories and National Research Centre, Cairo, Egypt

The Use of Omega Chrome Black Blue G in Chelatometric Titrations

By

A. A. Abd El Raheem and Farouk A. Osman

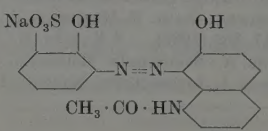
(Received April 20, 1959)

Belcher, Close and West[2] used *Omega Chrome Black Blue G* for the first time under the trade name *Chrome Fast Grey GL* for the chelatometric titration of calcium, magnesium, nickel and strontium, but no mention has been made for the detection of the end points of EDTA titration of other metals. They titrated nickel at p_H 4.5 with a poor contrast from red to orange, while calcium and strontium were titrated at either p_H 11.5 or p_H 12.5 with a good contrast. Magnesium was titrated at p_H 10.

The present work describes the use of Omega Chrome Black Blue G in the EDTA titration of manganese, lead, cadmium and zinc. It also includes back titration of nickel with magnesium, and step wise titration of calcium and magnesium.

Properties of Omega Chrome Black Blue G

It belongs to the class of dihydroxy azo dyes. It is C. I. 18160[4]. It ocours as dark reddish-brown crystalline powder with metallic lustre. It is readily soluble in water, slightly soluble in ethanol and insoluble in acetone. It is the sodium salt of 3-(8-acetamido-2-hydroxy-naphthylazo)-2 hydroxybenzenesulphonic acid. It has the following structural formula:



Omega Chrome Black Blue G shows acid-base indicator properties with colour transition in both acidic and alkaline p_H ranges. An aqueous solution of the dye is wine-red with violet tinge. With increasing acidity (below p_H 6.5) the colour of the solution changes to rose-red and from p_H 7.8 to p_H 13.0 the solution is blue and above this p_H it is violet. The maximum absorbance of the dye at p_H 10 is at the wave length 580 mμ; at p_H 12.5 is at the wave length 600 mμ and at p_H 3.3 is at the wave length 510 mμ.

Metal-Omega Chrome Black Blue G Complexes

The metal complexes of the dye are easily prepared by adding a few drops of a freshly prepared aqueous solution of the dye to solutions of heavy metals buffered with ammonia buffer. Experimental results show that red chelate compounds were formed regardless of the nature of the acid radical but the p_H must be controlled by the addition of buffer p_H 10, ammonia or diethylamine. This is due to the fact that the colour of the dye is red in the acid medium and the metal complexes formed are also red or orange as is the case of nickel complex as was reported by Belcher and coworkers.

The following ions gave a brilliant colour change from blue to red: copper, cadmium, calcium, cobalt, manganese, magnesium, lead, nickel, or cerous; while on the addition of zinc the colour changed from blue to violet. Strontium formed a violet complex at p_H 10 and a red complex in ammonia solution (p_H about 11) and in diethyl amine solution (p_H about 12.5). The following ions gave a slight colour change to violet: aluminium, barium, beryllium, ceric, ferrous, ferric, lanthanum, mercury, thorium, uranyl, and zirconium.

The following ions failed to give a detectable colour change: acetate ammonium, bromide, chloride, carbonate, citrate, fluoride, iodide, iodate, molybdate, nitrate, oxalate, persulphate, phosphate, phthalate, succinate, sulphate, tartarate, sodium and potassium. EDTA was added in these experiments to mask any trace of polyvalent cation which might be present in these salts.

Sensitivity of the Tests for Cations

Spot tests were made for the determination of the sensitivity limits of the colour reactions with the common cations which show colour change with the dye. The spot tests were made by adding one micro-drop (0.043 ml) of the metal solution to one micro-drop of an aqueous 1% Omega Chrome Black Blue G solution at p_H 10 on a spot plate, the drops were mixed with a clean platinum wire and the resulting colour reported. Solutions having lower concentrations were prepared by progressive dilution and tested in the same manner as long as the test gave positive results. The diluted solution taken for the test and the material contained in were then calculated. By this means the identification limits and the corresponding dilution limits were calculated.

The results of these experiments are tabulated in Table 1. The addition of EDTA solution to the mixtures of the spot tests caused in the cases of calcium, cadmium, lead, magnesium, manganese, strontium and zinc a rapid reversible colour change to blue, while in the case of copper and nickel the blue colour was developed only after about fifteen minutes and in the case of cobalt the complex was more stable than the EDTA complex.

In testing for cations which precipitate at this high p_H, tartarate ion was added as a secondary complexing agent and in testing for manganese ascorbic acid was added to prevent the formation of hydrated manganic oxide.

Table 1. *Colour Reactions and Sensitivity Limits of Metallic Ions with Omega Chrome Black Blue G*

Ion	Colour	Identification limit μg	Dilution limit	Remarks
Al	pale violet	0.231	$1:3.35 \cdot 10^5$	
Ba	violet	1.181	$1:3.64 \cdot 10^4$	
Be	violet	0.078	$1:5.51 \cdot 10^5$	
Bi	pale violet	0.179	$1:2.33 \cdot 10^5$	
Ca	wine red	0.272	$1:1.24 \cdot 10^5$	p_H 10
Ca	wine red	0.272	$1:1.24 \cdot 10^5$	p_H about 12.5
Cd	wine red	0.096	$1:4.5 \cdot 10^5$	
Ce^{2+}	wine red	0.603	$1:7.1 \cdot 10^4$	
Ce^{4+}	orange	1.205	$1:3.56 \cdot 10^4$	
Co	wine red	0.051	$1:8.5 \cdot 10^5$	
Cu	wine ted	0.053	$1:7.9 \cdot 10^5$	
Fe^{2+}	violet	0.480	$1:8.95 \cdot 10^5$	
Fe^{3+}	wine red	0.480	$1:8.9 \cdot 10^5$	
Pb	wine red	0.178	$1:2.4 \cdot 10^5$	
La	pink	1.157	$1:3.5 \cdot 10^4$	
Mg	wine red	0.020	$1:2.1 \cdot 10^6$	
Mn	wine red	0.047	$1:9.1 \cdot 10^5$	
Ni	wine red	0.050	$1:8.5 \cdot 10^5$	
Sr	wine red	0.596	$1:5.7 \cdot 10^4$	p_H 10
Sr	wine red	0.596	$1:5.7 \cdot 10^4$	p_H 11.5
Y	wine red	0.076	$1:5.65 \cdot 10^5$	
Zn	violet red	0.056	$1:7.6 \cdot 10^5$	
Zr	violet	0.784	$1:5.48 \cdot 10^4$	

EDTA Determination of Metal Ions with Omega Chrome Black Blue G

Reagents

Omega Chrome Black Blue G Solution. Dissolve 0.1 g of Omega Chrome Black Blue G (Sandoz, Bale) in 100 ml bidistilled water.

EDTA Solution, 0.01 M. Dissolve 3.722 g of the reagent grade disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate in bidistilled water and dilute to one litre. Standardise against standard zinc sulphate 0.01 M using Erio T as indicator.

Buffer Solution (p_H 10). Dissolve 55.2 g of ammonium chloride in bidistilled water,add 350 ml of concentrated aqueous ammonia and dilute with bidistilled water to one litre.

Metal Salt Solutions. Prepare 0.01 M solutions of the various metals. Standardise these solutions against EDTA using Eriochrome Black T as indicator.

Other Reagents: Tartaric acid or Rochelle salt, ascorbic acid, Erio T, Eriochrome Blue S E and 10% diethylamine solution.

Procedures

Determination of Zinc and Cadmium. Pipette an aliquot portion of the sample solution into a conical flask, add one ml of the buffer for each ten ml of the solution add sufficient indicator solution to obtain a clear red or violet colour. Titrate with 0.01 M EDTA solution until the colour changes to clear blue.

1 ml of 0.01 M EDTA is equivalent to 0.6538 mg Zn and 1.1241 mg Cd.

Determination of Manganese. To an aliquot portion of the manganese solution, add a few crystals of ascorbic acid, about two ml of buffer and sufficient indicator solution to obtain a clear red coloured solution. Titrate with 0.01 M EDTA solution to a colour change of red to blue.

1 ml of titrant corresponds to 0.5493 mg Mn.

Determination of Lead. To an aliquot portion of the lead solution, add few mg of tartaric acid, adjust the p_H by the addition of buffer, then add the indicator solution and proceed as in the determination of zinc.

1 ml of 0.01 M EDTA is equivalent to 2.0721 mg lead.

Determination of Nickel: To an acid solution of the nickel solution, add excess of standard 0.01 M EDTA, few ml of buffer solution, then indicator solution, and back titrate excess EDTA with standard magnesium or zinc solution.

1 ml of the difference between standard EDTA used and Mg or Zn solution corresponds to 0.5869 mg of nickel.

Step Wise Titration of Calcium and Magnesium. To an aliquot portion of calcium-magnesium mixture add diethylamine solution 10% (1 ml for each ml solution used), stirr thoroughly and wait for about 10 min, then add sufficient indicator solution to obtain a visible red colour. Titrate with 0.01 M EDTA to the first clear blue end point.

1 ml of the titrant corresponds to 0.4008 mg calcium.

For the determination of magnesium, boil the above solution after determination of Ca for about 2 min to expell the diethylamine, then add 1 drop of dilute HCl, then about 2 ml of buffer p_H 10 or better buffer p_H 11.5 (ammonia-ammonium nitrate). Titrate with 0.01 M EDTA to blue end point.

1 ml of 0.01 M EDTA corresponds to 0.2423 mg Mg.

In determining Ca and Mg in water or blood serum, add a small crystal of potassium cyanide to prevent the interference of iron or any other metal which is masked by cyanide. In the determination of calcium in blood serum, deproteinised serum should be used and also 0.001 M EDTA.

Results and Remarks

The results of the representative titrations given in table 2 and 3 for the determination of the metals: zinc, cadmium, manganese, lead and nickel reveal that satisfactory analytical values have been obtained by applying the given procedures. Owing to the fact that nickel forms an irreversible red complex with the indicator, it was estimated after addition of excess EDTA by back titration with standard magnesium solution. The titrations of these metals were easily performed on the cold with a sharp end point. The experimental errors calculated from the results of a large number of titrations amounted to 0.02 mg for Zn, 0.04 mg for Cd, 0.016 mg for Mn, 0.04 for Pb and 0.01 mg for Ni.

Such a small error indicates the high accuracy and precision of the procedures when using Omega Chrome Black Blue G as indicator for detection of the equivalence of the end points in EDTA titrations of these metals. The magnitude of the error did not exceed the errors

Table 2. *EDTA Titrations of some Metals Using Omega Chrome Black Blue G as Indicator*

Metal ion	mg metal			ml 0.01 M EDTA		
	present	found	error	calculated	consumed	error
Zn	2.09	2.06	0.03	3.20	3.15	0.05
	2.48	2.48	0.00	3.79	3.79	0.00
	3.05	3.03	0.02	4.66	4.63	0.03
	4.73	4.73	0.00	7.23	7.23	0.00
	7.02	6.99	0.03	10.74	10.79	0.05
Cd	2.50	2.51	0.01	2.22	2.23	0.01
	3.57	3.64	0.07	3.18	3.24	0.06
	4.98	4.93	0.05	4.43	4.39	0.04
	10.56	10.52	0.04	9.48	9.45	0.03
	11.62	11.58	0.04	10.34	10.30	0.04
Mn	1.19	1.19	0.00	2.00	2.00	0.00
	2.44	2.43	0.01	4.44	4.43	0.01
	3.13	3.13	0.00	5.70	5.70	0.00
	4.49	4.49	0.00	8.17	8.17	0.00
	5.84	5.82	0.02	10.63	10.59	0.02
Pb	3.11	3.16	0.05	1.50	1.52	0.02
	6.22	6.24	0.02	3.00	3.01	0.01
	7.05	7.02	0.03	3.40	3.39	0.01
	11.19	11.23	0.04	5.40	5.42	0.02
	14.30	14.30	0.00	6.90	6.90	0.00

Table 3. *Titration of Nickel Using Magnesium Solution as Titrant for Excess EDTA*

ml 0.01 M Ni taken	ml 0.01 M		ml 0.01 M EDTA used for Ni	mg Nickel		
	EDTA used	Mg used		present	found	error
1.00	2.00	1.00	1.00	0.5869	0.5869	0.000
2.00	3.00	1.00	1.99	1.1738	1.1679	0.006
3.00	5.00	1.99	3.01	1.7607	1.7666	0.006
4.50	6.00	1.52	4.48	2.6410	2.6293	0.012
6.50	10.00	3.500	6.50	3.8149	3.8149	0.000

usually encountered in various titrimetric procedures, corresponding to the size of half a drop of the titrant, the minimum perceptible volume in such titrations.

It was also found that Omega Chrome Black Blue G can be used for the determination of manganese, just as was indicated by Abd El Raheem

and AMIN[1] with no need to use either magnesium complexonate or tartaric acid as was described by FLASCHKA[3]. The addition of ascorbic acid was sufficient to prevent the formation of hydrated manganic oxide.

A special advantage of this indicator which deserves mention is that it produces a sharp colour change of wine-red to pure blue when calcium is titrated with EDTA at p_H about 12.5 and so it can be used successfully for the step-wise titration of calcium and magnesium in water and blood serum. As iron is the only element which can remain in a colloidal state at this high p_H and may cause blocking of the indicator, addition of cyanide is necessary to mask its presence. In titrating calcium in serum at this high p_H, it is of utmost importance to wait for a certain time before the addition of the indicator. This is due to the fact that there is little magnesium present, and the magnesium hydroxide do not separate straight away. If the titration is carried out immediately, calcium and some of the magnesium will be titrated (cf. Table 4).

Though this indicator is not specific, yet polyvalent cations can be determined colorimetrically after their separation by the usual analytical procedures. These colorimetric procedures will be published elsewhere.

Table 4. *Determination of Calcium and Magnesium in Water from Various Egyptian Localities*

Sample	Erio S E method mg Ca/l water	Omega Chrome Black Blue G method mg Ca/l water
A. Results of Calcium Determinations		
1.	29.6	28.8, 29.6, 28.8
2.	34.4	34.4, 34,4, 34.8
3.	36.8	36.0, 36.0, 36.8
4.	71.6	71.2, 71.2, 71.2
5.	132.8	136.0, 136.8, 136.8
6.	180.8	181.6, 181.6, 182.4
sample	Erio T method mg Mg/l water	Omega Chrome Black Blue G method mg Mg/l water
B. Results of Magnesium Determinations		
1.	10.94	10.56, 10.56, 10.80
2.	5.52	4.80, 5.28, 5.28
3.	4.56	4.08, 4.62, 4.62
4.	15.12	14.4, 14,88, 14.88
5.	26.68	26.68, 26.68, 28,32
6.	54.72	53.28, 53.76, 53.76
Sample	Erio S E method mg/100 ml serum	New method mg/100 ml serum
Determination of Calcium in Blood Serum		
1.	9.40	9.40, 9.40, 9.44
2.	9.88	9.88, 9.96, 9.96
3.	10.4	10.40, 10.44, 10.48
4.	10.08	10.04, 10.04, 10.08
5.	10.8	10.88, 10.96, 10.96

Summary

The reactions of Omega Chrome Black Blue G with a large number of cations is studied. This study has shown in many cases high sensitivity limits of detection of metals. It also showed that this dye can be used as an indicator for EDTA titrations of zinc, cadmium, manganese and lead. It is also a suitable indicator for the step wise titration of calcium and magnesium in blood serum and water.

References

[1] Abd El Raheem, A. A., and A. Amin: Anal. chim. Acta, **19**, 327 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **168**, 128 (1959). — [2] Belcher, R., R. A. Close and T. S. West: Chemist-Analyst **47**, 2 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **166**, 45 (1959). — [3] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochimica Acta, **39**, 38 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 453 (1952/53). — [4] Society of Dyers and Colourists: Colour Index, Vol I, 1956, p. 1602 and Vol. III p. 3107.

Dr. A. A. Abd El Raheem, 39, Falaki Street, Flat 24, Cairo (Egypt)

Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt (UAR)

Oxidation of Sulphides with Alkaline Potassium Permanganate

By

I. M. Issa and M. Hamdy

(Received May 8, 1959)

Several procedure are applied for the determination of sulphides involving potentiometric[3,4,6,8] colorimetric[5] and volumetric methods[2,10,12]. One of the volumetric methods depends upon the oxidation of sulphides with an excess of iodine to elemental sulphur, whereby the excess iodine is back titrated with thiosulphate. In another prodecure the sulphide is treated with an excess of arsenious oxide, when As_2S_3 is precipitated. After filtration the excess arsenious acid is determined by the titration with KIO_4[10]. According to Bethge[2], sulphides can be determined by oxidation with an excess of KIO_3. The unused iodate is then determined by adding KI and titrating the liberated iodine with thiosulphate.

Scagliarini[6], Charlot[3], Jonesco-Matiu and Popesco[6] determined sulphide potentiometrically by titration with ferricyanide whereby oxidation of the sulphide proceeds to elementary sulphur.

According to Bethge[1] the titration of sulphide with hypochlorite yields more or less accurate results when the suitable conditions are chosen, but the results must be multiplied by an empirical factor. In the determination of sulphide with potassium permanganate the sensitivity is not as high as with hypochlorite because a large excess of permanganate solution is required. According to Stamm[11] oxidation of sulphide with potassium permanganate in acid medium gives rise to a mixture of sulphate and dithionate. Oxidation with alkaline permanganate on the other hand transforms sulphide completely to sulphate.

In this investigation the oxidation of sulphide with permanganate in alkaline medium will be studied in order to find out whether this reaction can be considered as basis for the analytical determination of sulphides.

Experimental

Preparation and Standardisation of Solutions

(i) 0.1042 and 0.1016 N potassium permanganate solutions were prepared by the method of Stamm[11] and standardised with sodium oxalate.

(ii) 0.1002 and 0.08816 N ferrous ammonium sulphate solutions were prepared from the AnalaR product and standardised with potassium permanganate.

(iii) The sulphide solutions (0.02688 and 0.0128 N) were prepared by dissolving sodium sulphide in twice distilled water. Their concentrations were checked by mixing with a standard iodine solution, followed by titrating the excess iodine with sodium thiosulphate.

(iv) The iodine solution used for the standardisation of the sulphide and the thiosulphate solutions were prepared by dissolving the solid in a concentrated solution of potassium iodide and were standardised with sodium arsenite.

Other Reagents. 5 N NaOH-solution and solid telluric acid.

Procedure of Analysis

Mix 20 ml of 0.1042 N or 0.1016 N potassium permanganate with 0.2 g of telluric acid and enough 5 N sodium hydroxide to make the whole solution after mixing with the sulphide 0.2 to 1.5 N with respect to the alkali. Addition of the alkali should be made dropwise while stirring in order to overcome any autodecomposition of permanganate due to the local concentration of alkali. An aliquot portion of the sulphide solution is then added also dropwise while stirring the permanganate-alkali mixture.

The whole solution is well mixed and allowed to stand for 5 to 30 minutes. After this length of time which was found to be sufficient for the completion of the reaction, the mixture is poured into an ice cold 20 ml of ferrous ammonium sulphate solution containing 5 N sulphuric acid. The excess ferrous iron is then back titrated with the standard permanganate solution.

The reactions to be shown below were carried out either in the presence or absence of telluric acid. The procedure in the absence of telluric acid is similar to that given above but without the addition of telluric acid.

Results

The results obtained by following the above procedure are given in Tables 1—3.

The data given in these tables show the effect of a) alkalinity, b) concentration of sulphide, c) time of reaction, and d) telluric acid.

Effect of Alkalinity

The results shown in Table 1 indicate that in the absence of telluric acid, the results do not differ appreciably from the calculated values when the alkalinity of the medium is varied from 0.2 to 1.1 M. At an alkali concentration amounting to 1.8 M the error becomes appreciable amounting in this case to 1.8%.

This is without doubt due to the partial decomposition of potassium permanganate. It is very probable that owing to the strong reducing power of sulphide especially in alkaline medium that reduction of permanganate passes to MnO_2 and this later calatyses the decomposition of permanganate. In the presence of telluric acid on the other hand good

Table 1. *Effect of Alkalinity*

Normality of NaOH	Vol. of $KMnO_4$ ≡ S^{2-}		Sodium sulphide		Error
	theoretical ml	found ml	present mg	found mg	%
a) $KMnO_4$ = 20 ml 0.1042 N, S^{2-} = 5 ml 0.02688 N, Fe^{2+} = 20 ml 0.1002 N, no telluric acid.					
1.8	4.52	4.6	5.245	5.344	1.89
1.1	4.52	4.55	5.245	5.286	0.78
0.5	4.52	4.55	5.245	5.286	0.78
0.2	4.52	4.52	5.245	5.251	0.11
b) $KMnO_4$ = 20 ml 0.1016 N, S^{2-} = 5 ml 0.01280 N, Fe^{2+} = 25 ml 0.08816 N, no telluric acid					
2	2.205	2.18	2.498	2.47	1.11
c) $KMnO_4$ = 20 ml 0.1016 N, S^{2-} = 5 ml 0.01280 N, Fe^{2+} = 25 ml 0.08816 N, telluric acid 0.2 g.					
1.5	2.205	2.21	2.498	2.504	0.26
2	2.205	2.18	2.498	2.470	1.11
3	2.205	2.21	2.498	2.504	0.26

results are obtained even at an alkali concentration as high as 2 N. This is in accordance with previous observation which showed that autodecomposition of potassium permanganate is largely inhibited in the presence of telluric acid. This latter combines with MnO_2 precipitated yielding a soluble complex which does not bring about the same effect as MnO_2.

Effect of Concentration of Sulphide

From the results shown in Table 2 it is found that in the absence of telluric acid, that the concentration of sulphide has got a pronounced effect on the accuracy of the process. Accurate values could only be obtained when the amount of the sulphide is only 1.04 to 6.27 mg. As the amount of sulphide is increased to 8.20 mg, the error also increased to 2.25%. The error still increased by increasing the concentration of the sulphide further.

Effect of Time

The results shown in Table 3 indicate that the reaction between sulphide and permanganate is apparently rapid. It is completed in a short time not exceeding five minutes. This is shown by the fact that the same results are obtained irrespective of the length of time for which the reaction mixture is allowed to stand when varied from 5 and 30 minutes. The reaction is performed in the presence of telluric acid in $\sim$ 0.5 M NaOH.

Table 2. *Effect of Concentration of Sulphide*

Vol. of sulphide	Molarity of NaOH	Vol. of $KMnO_4$ = S^{2-}		Sodium sulphide		Error
		theoretical	found	present	found	
ml		ml	ml	mg	mg	%
a) $KMnO_4$ = 20 ml 0.1042 N, Fe^{2+} = 20 ml 0.1002 N, S^{2-} = 0.02688 N, no telluric acid						
6	1.3	5.42	5.4	6.294	6.274	0.32
8	1.3	7.22	7.06	8.392	8.203	2.25
10	1.3	9.12	8.8	10.49	10.224	2.63
10	1.3	9.12	8.86	10.49	10.294	2.63
b) $KMnO_4$ = 10 ml 0.1042 N, Fe^{2+} = 10 ml 0.1002 N, S^{2-} = 0.02688 N, no telluric acid						
3	1.4	2.71	2.72	3.147	3.16	0.41
1	1.6	0.902	0.90	1.049	1.04	0.86
c) $KMnO_4$ = 10 ml 0.1016 N, Fe^{2+} = 10 ml 0.08816 N, S^{2-} = 0.01280 N, no telluric acid						
4	0.3	1.76	1.80	1.998	2.039	2.05
d) $KMnO_4$ = 20 ml 0.1016 N, Fe^{2+} = 25 ml 0.08816 N, S^{2-} = 0.01280 N, telluric acid 0.2 g						
5	2	2.205	2.19	2.498	2.481	0.68
e) $KMnO_4$ = 20 ml 0.1016 N, Fe^{2+} = 20 ml 0.08816 N, S^{2-} = 0.01280 N						
10	0.8	6.60	6.62	7.500	7.493	0.09

Table 3. *Effect of Time*

$KMnO_4$ = 20 ml 0.1016 N, Fe^{2+} = 25 ml 0.08816 N, S^{2-} = 5 ml 0.01280 N

Time minutes	Molarity of NaOH	Vol. of $KMnO_4$ = Sulphide		Sodium sulphide		Error
		theoretical	found	present	found	
		ml	ml	mg	mg	%
5	0.45	2.205	2.2	2.498	2.492	0.22
20	0.54	2.205	2.2	2.498	2.498	0.22
30	0.54	2.205	2.21	2.498	2.504	0.26

Discussion

The oxidation of sulphide under the conditions given in this paper proceeds to dithionate and this conclusion was arrived at in the following manner. In the oxidation of sulphide by iodine to elementary sulphur two equivalents of the oxidant are consumed thus: $S^{2-} - 2e \rightarrow S$.

The normality of sulphide based on this reaction i.e. by oxidation with excess iodine and back titration of the latter with thiosulphate, amounted to 0.02688 N. The number of equivalents per electron therefore = 0.01344. The normality of the sulphide solution as based on the new method was found to be 0.0948 N. The number of electrons involved in the oxidation process amounts then to 0.0948/0.01344 = 7 electrons. If oxidation goes to SO_4^{2-} then the number of electrons involved will be 8 instead of 7 as found experimentally. In this oxidation two molecules of sulphide S^{2-} are oxidised to dithionic acid containing two sulphur atoms when 14 equivalents of oxidant are consumed: $2S^{2-} + 6H_2O - 14e \rightarrow S_2O_6^{2-} + 12H^+$. A possible product of oxidation under these conditions is dithionate $(O_3S - SO_3)^{2-}$ which is known to be composed of a mixture of HSO_3^- and HSO_4^- i.e. S^{IV} and S^{VI}. The formation of dithionate as a final product in this reaction points the stability of dithionates towards alkaline permanganate. This was confirmed by experiment, when potassium permanganate was allowed to drop on an alkaline solution of dithionate and no reaction was observed. It is well known that dithionates are not affected in the cold by strong oxidising agents such as chlorine or concentrated nitric acid[9].

Summary

Sulphides are oxidised with potassium permanganate in alkaline medium to give dithionate. A method based upon this reaction is proposed for the determination of sulphides. The method consists in mixing the sulphide solution with an excess of permanganate in presence 1—2 M NaOH and 0.2 g telluric acid. The excess permanganate is then treated with ferrous ammonium sulphate in acid medium and the excess ferrous titrated with permanganate.

References

[1] Bethge, P. O.: Anal. chim. Acta **9**, 129 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 377 (1955). — [2] Bethge, P. O.: Anal. chim. Acta **10**, 310 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 378 (1955). — [3] Charlot, G.: Bull. Soc. chim. [5] **6**, 1447 (1939). — [4] Eckert, P., and R. Hanan: Klepzigs Textil-Z., **41**, 205 (1938). — [5] Foco, J. K., and M. Popowsky: Analyt. Chemistry **21**, 732 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 377 (1950). — S. Musha: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sec, **71**, 572 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 382 (1953). — [6] Ionesco-Matiu, A. I., and A. Popesco: Bull. acad. med. Roumanie **4**, 385 (1939). — [7] Issa, I. M., S. E. Khalafalla and R. M. Issa: J. Amer. chem. Soc. **77**, 5505 (1956). — [8] Scagliarini, S.: Atti X Congress intern. Chim. **3**,

466 (1939). — [9] Sidgwick, N. V.: The Chemical Elements and Their Compounds, Vol II, Oxford, Clarendon Press, 1950 p. 950. — [10] Singh, B., and A. Singh: Research Bull. East Pungab Univ. 17, 51 (1951). — [11] Stamm, H.: Cited in Böttger: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, van Nostrand Co., Chapman and Hall, London 1938, p. 61. — [12] Cited in Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, Longmans Green & Co., London N.Y. 1951 second ed., p. 355.

Dr. I. M. Issa,
Chemistry Department, Faculty of Science, University of Assiut, Assiut, Egypt

---

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Notiz zur photometrischen Bestimmung des Vanadiums mit Wasserstoffperoxyd

Ausnutzung des isosbestischen Punktes

Von
H. Hartkamp

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Zur photometrischen Bestimmung des Vanadiums bedient man sich häufig der gelbbraunen Farbe, die mineralsaure Lösungen von fünfwertigem Vanadium beim Zusatz von Wasserstoffperoxyd annehmen. Diese Farbe wird durch eine Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich hervorgerufen, deren Maximum bei der Wellenlänge $\lambda = 460$ mμ liegt. Nach übereinstimmender Feststellung der in der Literatur vorliegenden Untersuchungen sind die im Bereich dieser Absorptionsbande bei konstanten Vanadiumgehalten gemessenen Extinktionen stark von den in der Probenlösung vorliegenden Konzentrationen an freier Säure und an Wasserstoffperoxyd abhängig[1,2], daneben auch von der Art der Mineralsäure. In der Literatur werden durchweg schwefelsaure Lösungen vorgeschrieben. Mit wachsenden Wasserstoffperoxydgehalten werden die gemessenen Extinktionen kleiner; die Absorptionsbande bei 460 mμ verschwindet schließlich vollständig und die Lösungen nehmen eine rein gelbe Farbe an. Der farbschwächende Einfluß hoher Wasserstoffperoxydgehalte läßt sich durch Steigerung der Schwefelsäurekonzentration teilweise wieder aufheben; die Meßwerte bleiben jedoch nur bei beschränkter Variation der Konzentrationsparameter konstant. Die Ursache für die

genannten Verschiebungen ist in einem Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Peroxovanadinkomplexen zu suchen, von denen nach Untersuchungen von A. K. BABKO u. A. I. VOLKOVA[1] der in starker Säure vorliegende gelbrote Komplex Vanadium und die Peroxygruppe im Molverhältnis 1:1 enthält, während in basischem Milieu eine rein gelbe Verbindung mit dem Molverhältnis 1:2 beständig ist.

$$[V(O_2)]^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons [V(O_2)_2]^{+} + 2\,H^{+}.$$

Die Existenz eines solchen Gleichgewichtes bestätigen die Absorptionsspektren, die an Vanadium(V)-lösungen mit verschiedenen Gehalten an Schwefelsäure und an Wasserstoffperoxyd gemessen worden sind und die auszugsweise in Abb. 1 dargestellt sind. Der in diesen Spektren zu erkennende isosbestische Punkt nahe bei $\lambda = 405\,m\mu$ bleibt unverändert erhalten, wenn man die Schwefelsäurekonzentration zwischen 0,05 und 1 Mol/l und den Wasserstoffperoxydgehalt zwischen 0,01 und 1,5% variiert. Die Molarextinktion im isosbestischen Punkt ist mit $\varepsilon_{405} \approx 207$ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) nicht wesentlich niedriger als der unter geeigneten Bedingungen im Absorptionsmaximum gemessene Wert $\varepsilon_{460} \approx 275$ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Es liegt deshalb nahe, die photometrische Bestimmung des Vanadiums durch Messung bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes von den Konzentrationsparametern unabhängig zu machen, zumal mit der Linie $\lambda = 405\ m\mu$ von Quecksilberdampf-Spektrallampen eine geeignete, praktisch monochromatische Lichtquelle zur Verfügung steht. Daß dies tatsächlich gelingt, entnimmt man Abb. 2, in welcher die bei $\lambda_{Hg} = 405\ m\mu$ gemessenen Extinktion den an denselben Lösungen bei $\lambda_{Hg} = 436\ m\mu$ gefundenen Werten als Funktion der Wasserstoffperoxydkonzentration gegenübergestellt sind.

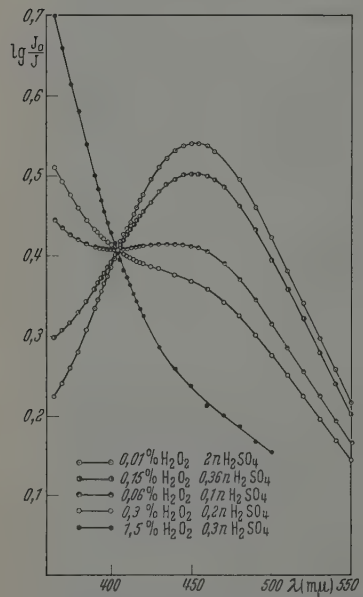


Abb. 1. Isosbestischer Punkt in den Spektren schwefelsaurer, wasserstoffperoxydhaltiger Vanadium(V)-lösungen. $C_V = 100\ \mu g/ml$; Unicam SP 600; $d = 1{,}001$ cm; Messung gegen Wasser

Die Meßwerte sind über weite Bereiche unabhängig von den Konzentrationsparametern. Dies zeigt die Tabelle, welche die Ergeb-

nisse zahlreicher Versuchsreihen zusammenfaßt. Sie gibt die Steilheiten α_λ (spezielle Extinktionskoeffizienten) der Analysenfunktion $E_\lambda = \alpha_\lambda \cdot c \cdot d$ (c in μg V/ml; $d = 1{,}001$ cm) für die Wellenlängen $\lambda = 405\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$ als Funktion der Konzentrationsparameter an.

Zweifellos ist mit der photometrischen Messung bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes eine merkliche Verbesserung erreicht, jedoch sind dabei einige Nachteile in Kauf zu nehmen. In erster Linie ist die um etwa 25% verminderte Empfindlichkeit zu nennen. Außerdem wird die Messung auf der Absorptionsflanke vorgenommen, so daß bei ungenügender spektraler Reinheit der Meßstrahlung mit scheinbaren Abweichungen vom Beerschen Gesetz zu rechnen ist. Bei Verwendung von Quecksilberdampflampen mit geeigneten Spektralfiltern ist das nicht zu befürchten. Die Messungen bei 405 mμ werden durch die Absorption gleichzeitig vorhandenen Eisens und anderer gelb oder braun gefärbter Substanzen stärker gestört als bei 460 mμ. Andererseits kann man wegen der zulässigen geringen Aciditäten das Eisen leichter maskieren, z.B. mit Fluoridionen.

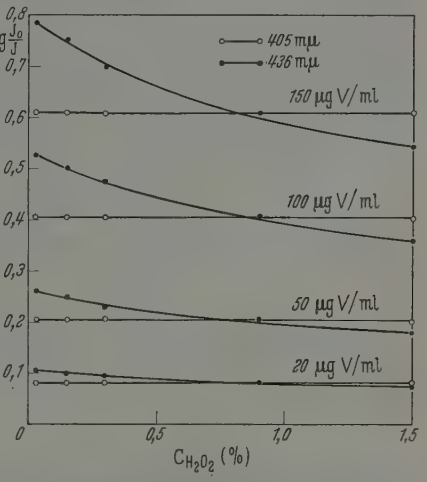


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktionsmeßwerte von der Wasserstoffperoxydkonzentration. Photometer Eppendorf; Hg-Lampe; $d = 1{,}001$ cm; Messung gegen Wasser

Tabelle. *Abhängigkeit der Eichfunktion von den Konzentrationsparametern* Photometer Eppendorf, Netheler und Hinz. Hg-Lampe, Filter Hg 405 und Hg 436, $d = 1{,}001$ cm, Messung gegen Wasser

$C_{H_2O_2}$ (%)	$C_{H_2SO_4}$ (Mol/l)					
	0.05	0.15	0.25	0.05	0.15	0.25
	$\alpha_{405\,m\mu} \cdot 10^2$			$\alpha_{436\,m\mu} \cdot 10^2$		
0,03	4,07	4,07	4,08	4,69	5,19	5,23
0,15	4,07	4,08	4,07	3,27	4,62	5,02
0,30	3,94	4,02	4,07	2,56	4,02	4,65
0,90	3,85	4,07	4,08	1,79	3,28	4,08
1,50	3,78	3,93	4,07	1,59	2,58	3,67

Die Tabellenwerte entstammen Messungen an Lösungen mit abgestuften Vanadiumgehalten zwischen 20 und 150 μg Vanadium/ml.

Neuere Untersuchungen lassen erwarten, daß man das oben angeführte Komplexgleichgewicht mit Hilfe von Chelatbildnern weitgehend zur linken Seite verschieben und so zu Meßwerten gelangen kann, die von den Konzentrationsparametern unabhängig sind, ohne die Nachteile des hier beschriebenen Verfahrens hinnehmen zu müssen. Darüber ist nach Abschluß der zur Zeit laufenden Arbeiten zu berichten.

Zusammenfassung

Die photometrische Bestimmung des Vanadiums mit Wasserstoffperoxyd wird weitgehend unabhängig von den in der Probenlösung vorliegenden Gehalten an Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure, wenn man die photometrische Messung bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes, $\lambda = 405$ mμ, vornimmt.

Ich danke Fräulein ANNETTE SCHENKEDEHL für die experimentelle Mitarbeit.

Literatur

[1] BABKO, A. K., u. A. I. VOLKOVA: Chem. Abstr. 48, 3183 (1954). — [2] SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3. Aufl., New York 1959, S. 929.

Dr. HEINRICH HARTKAMP, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Aus dem Institut für analytische Chemie der Universität Brno (Brünn) (Tschechoslowakei)

Der Nachweis von Titan als Tetraphenylarsoniumsalz der Polyphenolchelate

Von

LUMÍR SOMMER

(Eingegangen am 15. Juni 1959)

Mit der Extrahierbarkeit von Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumsalzen der Sulfonsäuren der Metallkomplexe oder Metallkomplexanionen haben sich ausführlich ZIEGLER u. GLEMSER[1,3–6] beschäftigt. Das Ausschütteln der Tetraphenylarsoniumsalze der Titankomplexanionen mittels Chloroform führt zu empfindlichen Titannachweisen, wie schon bei der Sulfosalicylsäure gezeigt worden ist[2].

Es ist interessant, die Reaktionen solcher Polyphenole zu studieren, die stabilere Chelate mit günstigeren optischen Eigenschaften bilden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man

Tabelle 1. *Reaktionen einiger Polyphenole*

	Färbung des Chloroformextraktes		Bemerkungen für die Reaktion bei p_H 2,7
	in 0,1 n H_2SO_4	bei p_H 2,7	
Pyrogalloldisulfonsäure, Dikaliumsalz	orange	schwach orange	Nach kräftigem Schütteln Entfärbung der $CHCl_3$-Schicht, Wasserschicht gelborange
Gallussäure	orange	gelborange	Extraktion bei großer Pufferkonzentration nicht quantitativ, Wasserschicht gelb gefärbt.
Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure, Dinatriumsalz	braunrot	schwach braunviolett	Reextraktion in Wasser, Wasserschicht intensiv gelb
Chromotropsäure, Dinatriumsalz	rot	schwach rot	Extraktion nicht quantitativ. Reextraktion in Wasser. Wasserschicht färbt sich orange
Brenzcatechin	orange	gelborange	Extraktion quantitativ
Protocatechualdehyd	rotorange	orange	Extraktion quantitativ
Protocatechusäure	orange	gelborange	Extraktion quantitativ
2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, Natriumsalz	orange	orange	Extraktion quantitativ
Pyrogallolcarbonsäure	rotorange	orange	Extraktion quantitativ
2,3-Dihydroxynaphtalin	orange	orange	Extraktion quantitativ
Pyrogallol	rotorange	orange	Extraktion quantitativ

erkennt, daß eine Reihe von Polyphenolen in weitem p_H-Bereich mittels Chloroform extrahierbare farbige Tetraphenylarsoniumsalze gibt. Oft ist die Extraktion aus 0,1 n schwefelsaurer Lösung quantitativ, wird aber schwierig oder versagt völlig bei $p_H > 3$. Das farbige Chelat kehrt dann bei kräftigem Schütteln wieder in die Wasserschicht zurück und die Farbe der Chloroformschicht wird schwächer unter gleichzeitiger Änderung der Farbtönung der Lösungen. Großer Polyphenol- und Pufferüberschuß wirkt bei der Extraktion störend, denn das Chelat konzentriert sich oft als Niederschlag an der Flüssigkeitsoberfläche.

Von den untersuchten mehrwertigen Phenolen sind Protocatechualdehyd,2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfosäure,Pyrogallol,Brenzcatechin und Pyrogallolcarbonsäure die geeignetsten zum Titannachweis. Die Extraktion der Tetraphenylarsoniumsalze verläuft im gesamten p_H-Bereich 1—6, vorgezogen wurde aber das Medium des Chloracetat- und des Ameisensäurepuffers (p_H 2,7 bzw. 3,6). In 0,1 n Schwefelsäure ist die Extraktion infolge schlechter Verteilung der Flüssigkeiten erschwert, bei $p_H > 5$ ist sie nicht quantitativ. Bei höheren Polyphenolkonzentrationen wird die Empfindlichkeit merkwürdigerweise herabgesetzt. Ein Tetraphenylarsoniumchloridüberschuß ist vorteilhaft, aber 15—25 mg des Salzes auf 2 ml-Lösung sind ausreichend.

Arbeitsvorschrift

In ein siliconisiertes Halbmikroreagensglas gibt man 1—2 Tropfen der Probelösung, 1 ml 0,5—1%ige Reagenslösung und etwa 20 mg Tetraphenylarsoniumchlorid. Nach dem Durchschütteln gibt man zu dem gebildeten Niederschlag 1 ml Pufferlösung von p_H 2,7 (Gemisch von 500 ml 1 n $CH_2ClCOOH$-Lösung und 250 ml 1 n Natronlauge) und 1 ml Chloroform und schüttelt kräftig. Bei kleinem Titangehalt ist es vorteilhaft, die gelborange oder gelb gefärbte Chloroformschicht mit einer Blindprobe zu vergleichen. Die Empfindlichkeit ist groß, doch finden wir ebenso wie bei der Sulfosalicylsäure kleinere Werte als ZIEGLER u. GLEMSER (Tab. 2).

Tabelle 2. *Empfindlichkeit der Titanreaktionen*

Reagens	p_D	Reagens	p_D
Protocatechualdehyd	7,1	Gallussäure	6,2
2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfosäure, Natriumsalz	6,4	Pyrogallol	6,2
Pyrogallolcarbonsäure	6,4	Brenzcatechin	6,1
2,3-Dihydroxynaphtalin	6,4	Protocatechusäure	6,1
		Sulfosalicylsäure	6,1

Einfluß fremder Ionen

Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} Al^{3+}, Th^{4+} und WO_4^{2-} stören praktisch nicht.

Zirkonium(IV). Die Flüssigkeiten trennen sich schlecht, der weiße Niederschlag des Tetraphenylarsoniumsalzes wird an der Flüssigkeitsgrenzschicht konzentriert.

Eisen(III). Zum Titannachweis in Gegenwart von Fe^{3+} ist die 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure am besten geeignet. Die blauviolette Wasserschicht wird bei p_H 2,7 mit Chloroform nicht extrahiert. — Das Tetraphenylarsoniumsalz des Eisen(III)-protocatechualdehydkomplexes wird mit blauvioletter Farbe extrahiert, nach längerem Schütteln bei p_H 2,7 entfärbt sich die Chloroformschicht langsam und die des Wassers färbt sich intensiv grün. Pyrogallolcarbonsäure gibt violette, Brenzcatechin gelbe oder gelbgrüne Extrakte, die Wasserschicht färbt sich bläulich. Die Lösungen entfärben sich alle plötzlich nach Zugabe von Ascorbinsäure (Reduktion zu Fe^{2+}), bei großen Eisenkonzentrationen bleibt die Chloroformschicht in Gegenwart der letzten drei Reagentien schwach gelblich gefärbt.

Uran(VI) (UO_2^{2+}). Der Chloroformextrakt ist gelb, die Reaktion ist aber wenig empfindlich.

Niob(V). Orange oder gelber Niederschlag der Polyphenolchelate mit Tetraphenylarsoniumchlorid (TPAC), extrahierbar mit Chloroform zu orange Lösungen, Oxalate stören; die Reaktion ist gut zum Niobnachweis geeignet.

Tantal(V). Weißgelber oder gelber Niederschlag mit TPAC, der Chloroformextrakt ist gelb oder citronengelb. Oxalate stören nicht wesentlich.

Molybdän(VI) (MoO_4^{2-}). Der Chloroformextrakt ist gelb. Auch nach der Reduktion zu Mo^V mit Ascorbinsäure in der Wärme wird der bläuliche Niederschlag aus 0,7 n Schwefelsäure mit TPAC und Polyphenolen schwach gelbgrün extrahiert. Die Farbe stört bei kleinem Titangehalt.

Vanadium(V) (VO_3^-). Vanadat gibt mit 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure und TPAC bei p_H 2,7 einen blauen Niederschlag, extrahierbar mit Chloroform zu blauvioletten Lösungen. Wenn zuvor VO_2^+ mit Ascorbinsäure zu VO^{2+} reduziert und getarnt wird, ist die Bildung des extrahierbaren TPA-Salzes zu höherem p_H verschoben. Mit Protocatechualdehyd ist der Extrakt blau, mit Brenzcatechin und Pyrogallolcarbonsäure blaugrün. Auch hier sind die Niederschläge der reduzierenden Lösungen mit TPAC weiß, sie färben sich aber rasch blau und der Chloroformextrakt ist intensiv gefärbt, so daß diese Reagentien für den Titannachweis neben Vanadium unbrauchbar sind.

Zusammenfassung

Der Titan(IV)-nachweis als Tetraphenylarsoniumsalz der Polyphenolchelate nach der Extraktion mit Chloroform ist außerordentlich empfindlich und selektiv und zur Spurensuche des Titans gut geeignet.

Für das freundliche Überlassen des Tetraphenylarsoniumchlorids p.a bin ich der Fa. Fluka AG., Buchs (Schweiz), für das Natriumsalz der 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure der Fa. L. Light & Co, Colnbrook (England) zu Dank verpflichtet. Das Dikaliumsalz der Pyrogalloldisulfonsäure ist von Dr. J. Horák in unserem Institute synthetisiert worden.

Literatur

[1] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem. **68**, 522, 620 (1956). — [2] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **157**, 17 (1957). — [3] Ziegler, M., O. Glemser u. A. v. Baeckmann: Angew. Chem. **70**, 500 (1958); vgl. diese Z. **168**, 145 (1959). — [4] Ziegler, M., O. Glemser u. A. v. Baeckmann: diese Z. **160**, 324 (1958). — [5] Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: Angew. Chem. **69**, 174 (1957); vgl. diese Z. **159**, 145 (1957/58). — [6] Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: diese Z. **154**, 170 (1957).

Doz. Dr. Lumír Sommer, Brno, Kotlářská 2 (Tschechoslowakei)

Unterharzer Berg- und Hüttenwerke G.m.b.H., Goslar

Maßanalytische Bestimmung des Germaniums als Brenzcatechin-Germaniumsäure

Von

E. Wunderlich und E. Göhring

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 16. Juni 1959)

Nach den ausführlichen Angaben von Bévillard[1] vermögen 1,2-Diphenole, wie z. B. Brenzcatechin, mit Germanium noch stärkere komplexe Säuren zu bilden als der von Cluley[2] zur Germaniumbestimmung vorgeschlagene Mannit. Wir haben daher Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeit des Brenzcatechins bei der maßanalytischen Bestimmung größerer Germaniummengen durchgeführt. Zur Erhöhung der Genauigkeit erfolgte die Titration auf potentiometrischem Wege.

Prinzip der Titration

Die zu untersuchende Lösung wird zunächst auf einen bestimmten p_H-Wert gebracht. Nach Zugabe einer definierten Menge Brenzcatechin, die zur Bildung der Brenzcatechin-germaniumsäure führt, titriert man potentiometrisch mit etwa 0,1 n Natronlauge auf den gleichen p_H-Wert zurück. Die gewählten Reaktionsbedingungen sind:

p_H	5,0
Volumen der Lösung	250 ml
Brenzcatechin	3 g
Natronlauge	~0,1 n
Temperatur	~20° C
Meßkette	Glaselektrode — Kalomelelektrode
Potentiometer-empfindlichkeit	1 mV je Skalenteil

Untersuchung reiner Germaniumlösungen

Wechselnde Volumina einer Germaniumstammlösung, durch Auflösen von Germaniumdioxyd in carbonatfreier Natronlauge hergestellt, wurden in einem Becherglas mit dest. Wasser auf ein Gesamtvolumen von 250 ml gebracht und mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge unter Verwendung eines Magnetrührers genau auf das Potential eingestellt, das dem gewählten p_H 5,0 nach vorausgegangener Eichung entsprach. Nach Zusatz von 3 g Brenzcatechin, bei dessen Auflösung sich ein konstantes Endpotential ergab, wurde mit ~0,1 n Natronlauge bei einer Tropfgeschwindigkeit von etwa 1 Tropfen/sec auf das Anfangspotential zurücktitriert. 1 Tropfen der Lauge entsprach am Endpunkt einer Potentialänderung von mehreren Millivolt.

Tabelle 1

mg Ge	~0,1 n Natronlauge ml	f	Abweichung des Faktors vom Mittelwert %
20	5,48	3,6496	+0,03
40	10,97	3,6463	−0,06
60	16,45	3,6474	−0,03
80	21,94	3,6463	−0,06
100	27,38	3,6523	+0,11
	Mittel	3,6484	

Wie die Ergebnisse in Tab. 1 zeigen, sind die verbrauchten Volumina Natronlauge den Germaniummengen proportional. Der Faktor der Lauge, nach

$$f = \frac{\text{mg Ge}}{\text{ml NaOH}}$$

berechnet, ist im untersuchten Bereich von 20—100 mg Germanium unabhängig von der Germaniummenge.

Der Einfluß von As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Fe^{3+} und Bor

Die Germaniumlösungen wurden mit wechselnden Mengen As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Fe^{3+} — als Chloride in salzsaurer Lösung — und Bor — in Form von Borsäure — versetzt und mit der für reine Germaniumlösungen benutzen Natronlauge, deren Faktor zu 3,6484 ermittelt worden war, wie dort beschrieben titriert. Es zeigte sich, daß As^{3+} auch in größeren Mengen die Germaniumbestimmung nicht beeinflußt, alle anderen Zusätze dagegen stören. Die Ergebnisse in Gegenwart von As^{3+} sind in Tab. 2 angegeben.

In Gegenwart von Sb^{3+}, Sn^{4+}, Fe^{3+} und Bor werden zu hohe Germaniumwerte erhalten (siehe Tab. 3).

Auf Grund dieser Ergebnisse ist eine Germaniumbestimmung mit Brenzcatechin nur nach Abtrennung des Germaniums als Germaniumtetrachlorid in einer analytischen Destillationsapparatur möglich.

Abtrennung des Germaniums durch Destillation des Germaniumtetrachlorids

Das Germanium wurde in einer Schliffapparatur, die in Abb. 1 skizziert ist, aus salzsaurer Lösung mit etwa 220—225 g HCl/l, entsprechend einer Salzsäure 1 + 1, als Germaniumtetrachlorid in Gegenwart wechselnder

Tabelle 2

Einsatz		mg Ge wiedergefunden	Fehler
mg Ge	mg As^{3+}		%
40	10	40,06	+0,15
40	50	39,91	−0,23
40	100	39,88	−0,30
60	50	60,13	+0,22
60	100	60,16	+0,27
60	300	60,20	+0,33

Tabelle 3

eingesetzt mg Ge	Zusatz	Plusfehler %
40	10—40 mg Sb^{3+}	8—32
40	10—40 mg Sn^{4+}	15—55
40	10—40 mg Fe^{3+}	2— 7
40	10—40 mg Bor	8—38

Mengen von Sb^{3+}, Sn^{4+}, Bor sowie Fluorid, in Form von Natriumfluorid, abdestilliert. Auf den Zusatz von Fe^{3+} konnte verzichtet werden. Falls es durch unsachgemäße Destillation in das Destillat gelangt, ist es in Gegenwart von Brenzcatechin durch Violettfärbung zu erkennen.

Die salzsauren Destillate wurden in der verschließbaren Vorlage mit etwa 10%iger carbonatfreier Natronlauge unter Wasserkühlung gegen Methylrot vorsichtig neutralisiert. Nach Überführung in das zur Titration verwendete Becherglas und Auffüllen zur 250 ml-Eichmarke wurde potentiometrisch auf p_H 5,0 eingestellt und wie beschrieben weitergearbeitet.

Wie Vorversuche zeigten, ist das bei der Neutralisation entstehende Natriumchlorid in Mengen von 1—25 g NaCl/250 ml auf die Germaniumbestimmung ohne Einfluß.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 aufgeführt. Der Analysenfehler bewegt sich in den Grenzen von $\pm$ 0,4%.

Anwendung in der Praxis

Das Verfahren wurde zur Untersuchung von Germaniumkonzentraten, Zwischenprodukten der Germaniumgewinnung, Germaniumabfällen und ähnlichen hochprozentigen Materialien angewandt. Die Methode sei im folgenden ausführlich beschrieben.

Aufschluß der Probe und Destillation

0,5 g Material wird durch eine alkalische Schmelze im Sinterkorundtiegel aufgeschlossen. Für chloridhaltige Proben ist ein Ätznatronaufschluß, gegebenenfalls unter Zusatz von Nitrat, für chloridfreies Material ein Sodaaufschluß, falls erforderlich unter Zusatz von Natriumperoxyd, anzuwenden. Der Tiegel wird in den Destillationskolben übergeführt und im Falle eines Sodaaufschlusses sowie in Gegenwart von überschüssigem Peroxyd zur Zersetzung des Schmelzgutes mit etwa 20 ml Schwefelsäure (1+1), je nach Alkalimenge, bei geöffneter Destillationsapparatur gekocht.

Ätznatronaufschlüsse, auch in Gegenwart von Nitrat, erfordern keine Vorbehandlung. Nach Zugabe von etwas Hydrazinsulfat zur Vermeidung einer Chlorentwicklung stellt man unter Berücksichtigung von möglichem freiem Alkali eine berechnete Salzsäurekonzentration von 220—225 g HCl/l, entsprechend einer Salzsäure (1+1), ein und destilliert etwa die Hälfte des Volumens ab. Die Destillationsvorlage enthält 10—20 ml Salzsäure (1 + 1). In der zum Druckausgleich dienenden Ente befindet sich Wasser, das man mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und zur Kontrolle der Alkalität während der Destillation mit Methylrot anfärbt. Die Apparatur, vor allem der Schlangenkühler, ist vor der Destillation mit konz. Salzsäure zu spülen. Sehr große Germaniummengen erfordern eine Nachdestillation, wobei das im ersten Durchgang abdestillierte Volumen durch neue Salzsäure (1 + 1) ergänzt wird.

Tabelle 4. *Einsatzvolumen im Destillationskolben: 60 ml abdestilliert: 30 ml*

eingesetzt mg Ge	Zusatz	wiedergefunden mg Ge	Fehler %
40	5 mg F^-	39,88	−0,30
40	10 mg	39,95	−0,13
40	20 mg	40,06	+0,15
40	20 mg Bor	40,10	+0,25
40	30 mg	39,95	−0,13
40	40 mg	39,95	−0,13
40	50 mg Sb^{3+}	40,06	+0,15
40	100 mg	39,91	−0,23
40	200 mg	40,13	+0,33
40	50 mg Sn^{4+}	39,95	−0,13
40	100 mg	40,13	+0,33
40	200 mg	40,10	+0,25

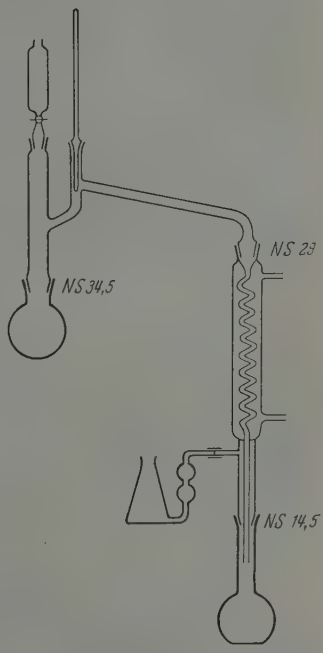


Abb. 1. Schliffapparatur zur destillativen Abtrennung von Germanium

Neutralisation des Destillates und Titration

Das mit dem Inhalt der Ente vereinigte salzsaure Destillat, das bei höheren Germaniumgehalten oder großen Destillationsvolumina entsprechend geteilt wird und etwa 20—100 mg Germanium enthalten soll, wird mit 10%iger, carbonatfreier Natronlauge, die man in kleinen Anteilen zusetzt, in einem verschließbaren Kolben unter Kühlung gegen Methylrot vorneutralisiert. Eine hierbei auftretende Trübung besteht aus nachfallendem Bariumsulfat. Es stört bei der Titration nicht. Die schwach alkalische Lösung wird in ein weites 400 ml-Bechergals übergeführt, nach Temperierung auf etwa 20°C zur 250 ml-Eichmarke aufgefüllt, potentiometrisch mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge genau auf p_H 5,0 eingestellt und nach Zugabe von 3 g Brenzcatechin, wobei ein konstantes Endpotential abzuwarten ist, mit etwa 0,1 n, gegen reine Germaniumlösungen eingestellter Natronlauge bei einer Geschwindigkeit von etwa 1 Tropfen/sec auf das Ausgangspotential zurücktitriert.

Herstellung von 10%iger, carbonatfreier Natronlauge. Man setzt der Lauge etwas Bariumchlorid zu, filtriert, fällt das überschüssige Bariumsalz mit einer berechneten Menge Natriumsulfat und filtriert nochmals. Die Lauge wird in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt.

Die zur Titration dienende 0,1 n Natronlauge wird gegen wechselnde Volumina einer Germaniumstammlösung eingestellt, die man durch Lösen von 2,8814 g Germaniumdioxyd in wenig carbonatfreier Natronlauge und Auffüllen zum Liter herstellt. Ein hierbei auftretender flockiger Niederschlag wird mit Salzsäure in Lösung gebracht. 1 ml dieser Stammlösung entspricht 2 mg Ge.

Die Glaselektrode beschlägt sich im Laufe der Zeit mit einem Film aus Bariumsulfat. Sie kann mit Komplexonlösung gereinigt werden.

Der Zeitaufwand für eine Germaniumbestimmung einschließlich Schmelzaufschluß beträgt 3—4 Std je nach Germaniumgehalt und Zusammensetzung der Probe.

In Tab. 5 sind die für einige Materialien erhaltenen Analysenergebnisse der maßanalytischen Methode mit den Werten eines häufig angewandten, parallel durchgeführten gravimetrischen Verfahrens verglichen. Nach dieser Methode wird das Germanium in den mit Schwefelsäure versetzten Destillaten als Germanium(IV)-sulfid gefällt, mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd vom Filter gelöst und in einer Platinschale zum Germaniumdioxyd verglüht.

Tabelle 5

Material	Methode	
	gravimetrisch % Ge	maßanalytisch % Ge
Konzentrat, sulfidhaltig	4,10	4,03
Konzentrat, fluoridhaltig	5,83	5,87
Konzentrat, sulfidhaltig	7,00	6,93
Germanium-Schrott	74,28	74,56
Germanium-Schrott	93,52	93,55

Zusammenfassung

Germanium kann als Brenzcatechingermaniumsäure alkalimetrisch bestimmt werden. Zur Erhöhung der Genauigkeit wird die Titration auf potentiometrischem Wege durchgeführt. Das Verfahren gestattet die Bestimmung größerer Germaniummengen in relativ kurzer Zeit. Voraussetzung ist dabei die Abtrennung des Germaniums als $GeCl_4$ in einer analytischen Destillationsapparatur.

Literatur

[1] BÉVILLARD, P.: Bull. Soc. chim. France (5) **21**, 296 (1954); vgl. diese Z. **144**, 361, 362 (1954). — [2] CLULEY, H. J.: Analyst **76**, 517 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954).

Dr. E. WUNDERLICH, Unterharzer Berg- und Hüttenwerke G.m.b.H., Goslar

Institut für Chemische Technologie der Universität Łodz

Maßanalytische Bestimmung von zweiwertigem Quecksilber in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator

Von

MIECZYSŁAW WROŃSKI

(Eingegangen am 23. Juni 1959)

Das von GATTERMANN[1] entdeckte und von WROŃSKI[4] zum erstenmal als Indicator in mercurometrischen Titrationen angewandte Thiofluorescein kann auch erfolgreich bei der maßanalytischen Bestimmung von zweiwertigen Quecksilber Verwendung finden. Thiofluorescein ist eine in organischen Lösungsmitteln fast unlösliche Verbindung, die sich in wäßrigem Alkali mit blauer Farbe, in Säuren dagegen farblos löst. Die blaue Farbe von Thiofluorescein in alkalischen Lösungen verschwindet nach Zusatz der Ionen Hg^{2+}, Ag^{+}, Cu_2^{2+}, Tl^{+} und erscheint wieder, wenn diese Ionen mit einem entsprechenden Reagens gebunden werden, was bei maßanalytischen Bestimmungen z. B. in der Argentometrie ausgenutzt werden kann. Die vorliegende Arbeit betrifft die Bestimmung von zweiwertigem Quecksilber.

Experimenteller Teil

Die Reagentien, die sich mit zweiwertigem Quecksilber umsetzen, können in drei Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe umfaßt die Reagentien, die nicht imstande sind, die mit Hg^{2+} entfärbten Thiofluoresceinlösung wieder blau zu färben. Zu dieser Gruppe gehören: SCN^{-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Thioharnstoff, ÄDTA, J^{-} und Xanthogenate.

Die zweite Gruppe umfaßt die Verbindungen, die zwar aus dem Quecksilber-Thiofluoresceinkomplex das blaue Thiofluorescein freizusetzen vermögen, dazu aber in gewissem Überschuß vorhanden sein müssen. Dieses Verhalten zeigen die Cyanide, aromatischen Mercaptane und Dithiocarbaminate.

Zur dritten Gruppe gehören die Verbindungen, die schon in sehr kleiner Menge Hg-Thiofluorescein blau färben. Es sind dies die Alkalisulfide und aliphatischen Mercaptane.

Es ist klar, daß selbst wenn von der Anwendung von Thiofluorescein als Indicator abgesehen wird, die Reagentien der dritten Gruppe für die Bestimmung von Quecksilber am besten geeignet sein müssen, da sie mit Hg^{2+} die am wenigsten dissoziierten Komplexe bilden. Berücksichtigt man dabei als wünschenswert, daß das Reagens keinen Niederschlag mit

Hg^{2+} bilden soll, so kommen als Reagentien unter anderem Cystein und Thioglykolsäure in Frage. Wir haben die Thioglykolsäure wegen ihrer leichten Zugänglichkeit als Reagens gewählt.

Zur Herstellung der Maßlösung von Thioglykolsäure dient das folgende auf der Hydrolyse der Pseudothiohydantoinsäure[2] beruhende Verfahren: Man gibt zu 14—15 g Pseudothiohydantoinsäure 10 g NaOH in 50 ml Wasser, kocht 15 min und verdünnt nach Abkühlung mit 2%iger Na_2SO_3-Lösung (um Oxydation vorzubeugen) auf einen Liter. Die Lösung ist ungefähr 0,1 n und soll in brauner Flasche aufbewahrt werden. Die weitere Verdünnung soll mittels 2%iger Na_2SO_3-Lösung erfolgen.

Die Einstellung erfolgt durch Titration mit Lösungen von bekanntem Quecksilbergehalt nach der unten gegebenen Arbeitsvorschrift. Der Titer muß allwöchentlich überprüft werden.

Die *Pseudothiohydantoinsäure* kann leicht nach folgender Vorschrift hergestellt werden: Man erwärmt eine Lösung von 200 g Monochloressigsäure in 750 ml Wasser auf 30°C und gibt dazu eine heiße Lösung von 160 g Thioharnstoff in 750 ml Wasser und dann unter Rühren eine heiße Lösung von 90 g Natriumhydroxyd in 300 ml Wasser. Das erhaltene Lösungsgemisch soll ungefähr den p_H-Wert 5 haben. Nach dem Abkühlen saugt man den Niederschlag von Pseudothiohydantoinsäure ab, wäscht gründlich mit Wasser und trocknet bei 50°C. Die Ausbeute beträgt etwa 240 g.

Makrobestimmung von Quecksilber

Man versetzt die Lösung von zweiwertigem Quecksilber in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 1 n NH_4OH-Lösung und 1 ml etwa 0,02%iger Lösung von Thiofluorescein in Pufferlösung (20 g NH_4OH + 20 g NH_4Cl im Liter) (die Lösung von Thiofluorescein ist nicht beständig), verdünnt auf 50—100 ml und titriert mit 0,1—0,002 n Thioglykolsäurelösung bis zur bleibenden Blaufärbung. Der nach Zugabe von Ammoniak gebildete Niederschlag geht während der Titration leicht in Lösung. Der Umschlag soll mit einem Tropfen 0,002 n Reagenslösung erfolgen, wobei zu beachten ist, daß in verdünnten Lösungen die blaue Farbe erst einige Sekunden nach Zusatz der letzten Tropfen Reagenslösung erscheint.

Unter denselben Bedingungen lassen sich Thioglykolsäure und Cystein mit Quecksilbernitratlösung ausgezeichnet titrieren. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angeführt.

Als Maßlösung diente für die ersten 10 Versuche 0,094 n Thioglykolsäure, für die letzten zwei Versuche 0,00188 n Thioglykolsäure. Die mit Formaldehyd versetzte Probe erfordert einen Mehrzusatz von Ammoniak, damit die Alkalität der Lösung erhalten bleibt. Schwermetallsalze sowie Cyanide stören die Titration. Die Störungen verschwinden aber nach Zusatz von ÄDTA bzw. Formaldehyd. Es gelingt auf diese Art sehr einfach, kleine Mengen von Quecksilber in Gegenwart von Schwermetallüberschüssen zu bestimmen. Die letzte Titration in Tab. 1 entspricht der Bestimmung von Quecksilber in Blei bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1300. Damit ist noch nicht das zulässige Grenzverhältnis erreicht.

Mikrobestimmung von Quecksilber

Für die Mikrobestimmung des Quecksilbers wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen:

Tabelle 1. *Makrotitration von zweiwertigem Quecksilber mit Thioglykolsäurelösung in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator*

Quecksilber gegeben mg	Quecksilber gefunden mg	Zusatz	Abweichung %
52,6	52,6	—	0
52,6	52,6	25 ml 4 n NaCl-Lösung	0
52,6	52,5	10 ml 5%ige KJ-Lösung	−0,19
52,6	52,8	2 ml 37%iger Formaldehyd	+0,38
52,6	52,2	2 ml 37%iger Formaldehyd- + 2 ml 0,2 n KCN-Lösung	−0,76
52,6	52,6	5 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung	0
52,6	52,6	5 ml 0,1 n ÄDTA- + 2 ml 0,1 n Zn^{2+}-Lösung	0
52,6	52,6	5 ml 0,1 n ÄDTA- + 2 ml 0,1 n Pb^{2+}-Lösung	0
52,6	52,6	5 ml 0,1 n ÄDTA- + 2 ml 0,1 n Ni^{2+}-Lösung	+0,19
52,6	52,7	5 ml 0,1 n ÄDTA- + 2 ml 0,1 n Mn^{2+}-Lösung	−1,9
0,210	0,206	5 ml 0,1 n ÄDTA- + 2 ml 0,1 n Cu^{2+}-Lösung	
0,210	0,214	25 ml 0,1 n Pb^{2+} + 30 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung	+1,9

20 mg Thiofluorescein werden in 5 ml Puffer (20 g NH_4OH + 20 g NH_4Cl im Liter) gelöst und zu 50 ml aufgefüllt. 10 ml der klaren Lösung werden mit Wasser nochmal zu 100 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung genügt für etwa 0,01 mg Hg^{2+}, bzw. 1 ml 10^{-4} n Hg^{2+}-Lösung. Die Lösung muß vor Licht geschützt werden, sonst ist sie nicht beständig. Die Probe wird mit 5 ml 1 n NH_4OH-Lösung versetzt, zu 50 ml verdünnt und mit Thiofluoresceinlösung bis zur bleibenden schwachen Blaufärbung titriert. Gleichzeitig muß der Titer der Thiofluoresceinlösung durch Titration von Proben mit bekannter Quecksilbermenge gestellt werden. In einem Blindversuch bestimmt man die zum Erreichen der Blaufärbung benötigte Thiofluoresceinlösung und zieht deren Menge von dem Ergebnis ab. Kleine Menge von Schwermetallsalzen stören die Titration nicht, größere Mengen werden mit ÄDTA gebunden, allerdings ist in beiden Fällen eine empirische Korrektur notwendig. Einige Ergebnisse sind in Tab. 2 angeführt.

Bestimmung von Schwermetallen in Gegenwart von Quecksilber

Da bei der Titration von zweiwertigem Quecksilber mit Thioglykolsäure die anwesenden Schwermetalle mit ÄDTA gebunden werden, liegt der Gedanke nahe, nach der Titration von Quecksilber den Überschuß an ÄDTA zurückzutitrieren und so in einer Probe Quecksilber und andere Schwermetalle nebeneinander zu bestimmen. Die in Tab. 3 angeführten Ergebnisse sind nach der folgenden Arbeitsweise erhalten worden:

Zur Probe, die ungefähr 0,5 m Äquiv. Hg^{2+} und 0,2 m Äquiv. Schwermetallsalze enthält, werden 10 ml 0,05 n ÄDTA-Lösung und 10 ml der Pufferlösung (20 g NH_4OH + 20 g NH_4Cl im Liter) hinzugegeben. Man verdünnt auf 50—100 ml und titriert mit 0,1 n Thioglykolsäurelösung in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator. Nach der Bestimmung des Quecksilbers wird die Lösung mit einigen Tropfen einer 0,03 n Lösung von o-Hydroxymercuribenzoesäure in 0,1 n Natronlauge entfärbt und danach in Gegenwart von Eriochromschwarz T mit 0,05 n $ZnCl_2$-Lösung bis zum Farbumschlag titriert. Aus dem Verbrauch an ÄDTA wird der Schwermetallgehalt berechnet.

Bei der Quecksilberbestimmung beträgt die Abweichung nicht mehr als 0,2% vom Sollwert. Die in Tab. 3 zusammengestellten Analysenergebnisse zeigen, daß der Metallgehalt meistens zu hoch ausfällt. Berücksichtigt man dies in einer Korrektur, so darf man mit einer 0,4% nicht übersteigenden Fehlergrenze rechnen.

Tabelle 2. *Mikrotitration von zweiwertigem Quecksilber mit Thiofluoresceinlösung*

Quecksilber		Abweichung
gegeben mg	gefunden mg	%
0,100	0,104	4
0,050	0,049	2
0,020	0,019	5
0,0050	0,0054	8

Tabelle 3. *Komplexometrische Bestimmung von Schwermetallionen in Gegenwart von Quecksilber*

Anwesendes Ion	gegeben m Äquiv.	gefunden m Äquiv.	Abweichung %
Zn^{2+}	0,283	0,284	0,35
Pb^{2+}	0,182	0,184	1,1
Cd^{2+}	0,201	0,203	1,0
Co^{2+}	0,304	0,306	0,66
Ni^{2+}	0,199	0,198	0,50
Cu^{2+}	0,209	0,212	1,4

Bestimmungen von Quecksilber in organischen Verbindungen

Die organischen Monoquecksilberverbindungen von der Formel RHgOH lassen sich, wenn sie nur genügend löslich sind, unter denselben Bedingungen und mit derselben Genauigkeit wie anorganische Quecksilber(II)-salze durch Titration mit Thioglykolsäurelösung in Gegenwart von Thiofluorescein als Indicator bestimmen. Diese Titration wurde erfolgreich angewendet für Quecksilberderivate von Benzoesäure, Phenolen, Salicylsäure, Anilin und Allylalkohol. Dabei ist zu beachten, daß bei den Titrationen ein Mol Thioglykolsäure einem Mol RHgOH entspricht.

Hat man mit einer unlöslichen oder stark gefärbten Quecksilberverbindung zu tun, so muß die Probe zersetzt werden. Man verfährt wie folgt:

Die abgewogene und in ein kleines Stück Filterpapier eingewickelte Probe wird in einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Im Laufe von 10 min gibt man vorsichtig 1—2 g Kaliumnitrat[3] zu und setzt das Erhitzen fort, bis eine farblose, klare Lösung entstanden ist. Der Inhalt wird nach dem Abkühlen in 100 ml Wasser aufgenommen und der noch warmen Lösung wird 0,2 n Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung zugefügt. Nach einigen Minuten wird mit 1 ml 0,1 n Oxalsäurelösung wieder farblos gemacht. Die Lösung wird im 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung und 15 ml 1 n NH_4OH-Lösung versetzt, worauf man 4 n Natronlauge (etwa 30 ml) langsam bis zum deutlichen NH_3-Geruch zugibt.

Nach dem Abkühlen titriert man mit 0,1 n Thioglykolsäurelösung in Gegenwart von Thiofluorescein.

Nach dieser Methode läßt sich Quecksilber auf 0,3% genau bestimmen (z. B. ergaben drei Bestimmungen in einem mercurierten Präparat von Fluorescein die Werte: 45,2, 45,1, und 45,3% Hg). Die in Zusatzproben vorgegebenen Quecksilbermengen wurden mit einer mittleren Abweichung von 0,2% wiedergefunden.

Zusammenfassung

Es wird die Titration von zweiwertigem Quecksilber mit 0,1—0,002 n Thioglykolsäurelösung in Anwesenheit von Thiofluorescein vorgeschlagen. Die Genauigkeit beträgt 0,2—2%. Anwesende Schwermetalle (Zn, Pb, Ni, Mn, Cu, Cd, Co) werden an ÄDTA gebunden und dadurch unschädlich gemacht. Der Gehalt an den Schwermetallen selbst kann durch Rücktitration des ÄDTA-Überschusses festgestellt werden. 0,1—0,005 mg Hg lassen sich mit einer Genauigkeit von 2—8% durch direkte Titration mit verdünnter Thiofluoresceinlösung bestimmen. Lösliche organische Monoquecksilberverbindungen kann man nach dem gleichen Verfahren wie die anorganischen Hg^{II}-Salze mit Thioglykolsäurelösung titrieren, unlösliche organische Quecksilberverbindungen werden zunächst mit Schwefelsäure und KNO_3 zersetzt.

Literatur

[1] Gattermann, L.: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1127 (1899). — [2] Maly, R.: Liebigs Ann. Chem. **189**, 380 (1877). — [3] Rupp, E.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **255**, 191 (1917). — [4] Wrońśki, M.: Wissenschaftl. Hefte der Univ. Łodz, [II], **4**, 181 (1958).

Dr. M. Wrońśki, Łodz, Nowotkistraße 18 (Polen)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. *Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Dritter Teil. *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* Band Vb. *Elemente der fünften Nebengruppe (Vanadin, Niob, Tantal).* Bearbeitet von G. J. van Kolmeschate. XV, 520 Seiten mit 21 Abbildungen. 1957. Preis geb. 122,— DM. — Band VIb, α. *Elemente der sechsten Nebengruppe (Chrom).* Bearbeitet von H. Garschagen, W. Kimpel, J. Weise. LV, 411 Seiten mit 110 Abbildungen. 1958. Preis 104,— DM. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.

Mit den vorliegenden Bänden ist ein weiterer Schritt zur Fertigstellung des Standardwerkes der analytischen Chemie getan. Die Behandlung der Elemente der fünften Gruppe des Periodensystems ist nun abgeschlossen. Aus der sechsten Nebengruppe ist zunächst das praktisch wichtige Chrom erschienen. In allen Fällen sind die mannigfaltigen Bestimmungs- und Trennungsmethoden mit der dem Handbuch eigenen Ausführlichkeit und Sorgfalt so beschrieben, daß eine Nacharbeitung ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Die Literatur ist (zum Teil in Nachträgen) bis in die letzte Zeit berücksichtigt. A. Kurtenacker

M. Pflücke, *Chemisches Zentralblatt. Das System.* (Stand vom 1. April 1958). 95 Seiten. Akademie-Verlag GmbH., Berlin; Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1958. Preis 12,— DM.

In dem vorliegenden Heft ist erstmalig das System veröffentlicht, das im Chemischen Zentralblatt bei der Einordnung der Referate angewendet wird. Maßgebend für die Einordnung ist die Systemnummer, die am Schluß jedes Referates angegeben ist und die ein bestimmtes Fachgebiet angibt. Alle verwendeten Nummern sind mit den zugehörigen Fachgebieten in dem vorliegenden Heft zusammengestellt. Ein ausführliches Register ermöglicht auch umgekehrt für ein bestimmtes Fachgebiet die Systemnummer festzustellen und damit das gesuchte Referat aufzufinden. Die Kenntnis des Anordnungssystems ist für den Benutzer des Chemischen Zentralblattes oft deshalb von Bedeutung, weil die Sachregister wegen der immer schwieriger werdenden Herstellung mit großen Verspätungen erscheinen.

A. Kurtenacker

XV Congresso International de Química pura e aplicada (Química Analítica). Actas do Congresso (8 a 16 de Setembro de 1956). I. Band 1028 Seiten. Lisboa 1957.

Der vorliegende I. Band der Berichte über den I. U.P.A.C.-Kongreß in Lissabon (analytische Chemie) enthält außer Ansprachen die Berichte über mikrochemische Methoden (I. Sektion, 51 Beiträge) und elektrische Methoden (III. Sektion, 66 Beiträge). Die auf dem Kongreß gehaltenen Hauptvorträge und Sektionsvorträge sind bereits früher veröffentlicht worden[1].

[1] *XV. Internationaler Kongreß*, vgl. diese Z. **160**, 121 (1958). A. Kurtenacker

Ch. D. Hodgman, R. C. Weast und S. M. Selby, *Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data.* 39. Aufl. 3212 Seiten. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1957. Preis 53.— DM.

Der Aufbau des nun in der 39. Auflage vorliegenden umfassenden Tabellenwerkes für Chemie und Physik ist aus den früheren Auflagen[1] praktisch unverändert übernommen worden. Außer der Revision alter Tabellenwerte sind folgende Tabellen neu aufgenommen worden: Kernspin und Kernmomente; relative Empfindlichkeiten, die eine Beziehung zwischen der magnetischen Kernresonanz bestimmter Nuclide und der des Protons darstellen; Ultraleitfähigkeit einiger Metalle, Legierungen und Verbindungen in der Nähe des absoluten Nullpunktes; Beziehung zwischen Energie, Masse und Geschwindigkeit von Elektronen; magnetische Eigenschaften gewisser Umformerstähle und hochpermeabler Materialien; Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten; Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente gasförmiger Substanzen; Tabellen von Eigenschaften der Zucker. Außerdem ist die Isotopentafel bis zum Element 101 ergänzt worden.

[1] Besprechung der 37. Aufl.: vgl. diese Z. **157**, 201 (1957).

Hildegard Pluskal

W. v. Tongeren, F. Freese, E. H. S. van Someren, *Proceedings of the Colloquium Spectroscopicum Internationale VI. held at Amsterdam in May 1956.* IX, 663 Seiten. Pergamon Press Ltd London 1957. Preis 8/8/- £.

Der vorliegende Bericht bringt in ausgezeichneter Ausstattung die meist ungekürzten Texte der auf der Tagung in Amsterdam gehaltenen Vorträge. Die über 100 Vorträge sind in 9 Gruppen unterteilt (Flammenspektroskopie, Emissionsspektrometrie, Bogenemission, Funkenemission, Emission [allgemein], Instrumentation [Emission], Instrumentation von Absorptionsmethoden, Ultraviolettabsorptiometrie, Infrarotspektroskopie). A. Kurtenacker

J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*. Zweite durchgesehene und erweiterte Auflage. XIV, 669 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1958. Preis $ 14,50.

Gegenüber der 1. Auflage[1] ist der Umfang des wertvollen Werkes um etwa die Hälfte erweitert worden und zwar hauptsächlich dadurch, daß neue Kapitel aufgenommen worden sind. Dies gilt vor allem für die in der 1. Auflage bewußt weggelassenen Verfahren der Polarographie und Amperometrie, die nun in einem für Universitätskurse ausreichenden Umfang übersichtlich und verständlich behandelt werden. Auch ein Abschnitt über die Chronopotentiometrie ist neu geschrieben worden. Die Kapitel über die elektrischen Messungen sind stark erweitert mit dem Ziel, auch den Neuling mit diesen Techniken vertraut zu machen. Als Anhang ist dem Werk eine umfangreiche Tabelle mit den Potentialen wichtiger Halbreaktionen der Elemente und ihrer Verbindungen angegliedert. Die neue Ausgestaltung wird sicher mit dazu beitragen, daß dem Werk von Lingane neue Freunde gewonnen werden.

[1] Vgl. diese Z. **141**, 118 (1954). A. Kurtenacker

Die Anwendung des Vakuumgleitfunkens zur spektrochemischen Analyse im fernen Ultraviolett behandeln J. Romand, G. Balloffet und B. Vodar[1]. Während der bekannte „hot spark" nach Millikan starke Linienverbreiterungen durch interatomaren Stark-Effekt ergibt, und instabil brennt, haben die Verff. eine Gleitfunkenentladung entwickelt, die gut reproduzierbare Ergebnisse und scharfe Linien liefert. Die Analysenfunkenstrecke von einigen Millimetern Abstand wird durch ein Stückchen Isoliermaterial, wie z. B. Al_2O_3, überbrückt. Man kann dann im Vakuum bei etwa 15 kV eine Gleitfunkenentladung längs des Isolierstücks erhalten, durch welche das Elektrodenmaterial zum Leuchten angeregt wird. Am besten haben sich zylindrisch abgedrehte Elektroden bewährt, die gegen einen isolierenden Ring gepreßt werden. Wie beim „hot spark" erhält man die Spektren der hochionisierten Atome. Höchste Empfindlichkeit ergibt sich im fernen Ultraviolett bei Ionen, die nur noch ein s-Elektron in der äußeren Schale haben, für s-p-Übergänge. Im speziellen Fall gilt dies für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von *Phosphor* mit den Linien P V 1118 Å und P IV 950,7 Å, *Schwefel* mit den Linien S VI 933,4 Å und 944,5 Å und *Kohlenstoff* mit den Linien C III 977 Å und 1176 Å und C IV 1548 Å. Für *Phosphor und Schwefel im Stahl* hat die Methode eine Empfindlichkeitsgrenze von 50 ppm, und einige wenige ppm für *Phosphor in Aluminium und seinen Legierungen* ergeben, wobei allerdings Angaben über Lichtstärke und Dispersion der verwendeten optischen Apparatur fehlen. Das Verfahren eignet sich auch zur *Analyse keramischer Materialien* und schlecht leitender Pulver.

[1] Spectrochim. Acta (London) **13**, 150—151 (1958). Lab. Hautes Pressions, Bellevue (Frankreich). J. van Calker

Einen Elektrodenheizblock zur Lösungsspektralanalyse, mit dem Graphitelektroden zum Eintrocknen der Analysenlösungen auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden können, beschreiben S. Meyer und O. G. Koch[1]. Das kleine Gerät besteht aus einer Einspannvorrichtung für Graphitelektroden von 5 mm ⌀ bis zu 200 mm Länge. Der Graphitstab wird dabei gegen einen Metallblock gepreßt, der auf eine elektrische Heizplatte gesetzt und so auf bestimmte einstellbare Temperaturen erhitzt werden kann. Durch guten Wärmekontakt wird dafür gesorgt, daß der Graphitstab sich entsprechend erwärmt. Die Temperatur wird so eingestellt, daß etwa 5 μl aufgebrachte Probelösung innerhalb 5—10 sec ohne zu spritzen verdampfen.

[1] Spectrochim. Acta (London) **12**, 278—280 (1958). Neunkirchner Eisenwerk A.G. Neunkirchen/Saar. J. van Calker

Über die Fluorescenzanalyse anorganischer Substanzen gibt D. P. Ščerbov[1] an Hand von 92 Literaturhinweisen einen zusammenfassenden Überblick. Demnach lassen sich über 20 Elemente in Konzentrationen von 0,1—0,01 μg/ml fluorimetrisch quantitativ bestimmen. Hierbei können folgende Verfahren herangezogen werden: Luminiscenz von Ionen in Lösungen oder Halogenverbindungen; Fluorescenz, welche durch Wechselwirkung mit organischen Reagentien zustande kommt; Fluorescenzdämpfung durch das zu bestimmende Ion. Einzelheiten sind in umfangreichen Tabellen und Skizzen wiedergegeben.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1203—1213 (1958) [Russisch]. O. Gautsch

IR-Spektroskopie. *Die analytische Verwendung des langwelligen IR-Spektrums* (15—35 μ) wird von F. F. Bentley, E. F. Wolfarth, N. E. Srp und W. R. Powell[1] in einem umfangreichen Übersichtsreferat diskutiert. Das Gebiet von 16—35 μ (Caesiumbromidprisma) ist besonders geeignet für Substanzen, die sich nur geringfügig in ihrer Struktur unterscheiden und gibt zusätzliche Beweise aus den Informationen des gewöhnlich untersuchten Bereiches von 2—16 μ. Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung der benutzten Apparatur (Perkin-Elmer Modell 21, Doppelstrahlgerät, Caesiumbromidprisma), eine Aufzählung der für dieses Gebiet brauchbaren handelsüblichen IR-Photometer, Küvettenmaterial, Preßlinge und eine übersichtliche Darstellung der Durchlässigkeit (offene Fenster!) von 24 Lösungsmitteln von 15—35 μ. Die historische Entwicklung ist mit 509 Literaturzitaten erschöpfend behandelt.

[1] Spectrochim. Acta (London) **13**, 1—30 (1958). Wright Air Development Center, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (USA). H. Specker

Über die Anwendung von gepreßtem Silberchlorid als Küvettenmaterial in der IR-Spektroskopie berichtet Le Sech[1] in einer ausführlichen Arbeit. Die Vorteile gegenüber dem üblichen IR-durchlässigen Material sind folgende: Hohe Durchlässigkeit von 0,6—25 μ (16000—400 cm^{-1}) im gesamten Bereich der Kaliumbromid-, Kochsalz- und Lithiumfluorid-Prismen, hohe Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Säuren, gegen Wasser, Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Dimethylformamid; weiterhin läßt es sich gut, sogar auf der Drehbank mechanisch verarbeiten. Dem stehen die Nachteile gegenüber: die hohe Refraktion (2,07), leichte Verformbarkeit, Reduktion zu metallischem Silber in Berührung mit anderen Metallen, Schwärzung im sichtbaren und ultravioletten Licht, Löslichkeit in Ammoniak, Thiosulfat und Kaliumcyanid, ferner der hohe Preis. Zur Darstellung der AgCl-Küvettenfenster von (0,5 cm) haben sich Preßstempel aus einem Spezialglas (20 kg/cm^2; Preßdauer 10—15 sec) und nichtrostendem Stahl (übliche Anordnung, 50 kg/cm^2; Preßdauer 5 min) gut bewährt. Zur Herstellung der erforderlichen geringen Schichtdicke für die IR-spektroskopische Untersuchung wäßriger Lösungen (25—50 μ) dienen Zwischenfolien aus gepreßtem Teflon. Nach kurzer Einarbeitung in die experimentelle Handhabung der Silberchloridtechnik ist nach Ansicht der Verf. der IR-Spektroskopie wäßriger und stark saurer Lösungen ein breiteres Anwendungsgebiet ohne besonderen präparativen Aufwand erschlossen.

[1] Chim. analytique **40**, 425—429 (1958). H. Specker

γ-Strahlen-Spektroskopie. Über eine *einfache Darstellung von Eichproben kleiner Strahlungsenergie* (5—75 keV) für die γ-Strahlenspektrometrie berichten G. M. Matlack, J. W. T. Meadows und G. B. Nelson[1]. Für Energien über 17—20 keV legt man dünne Scheiben eines Metalls oder eines gepreßten Oxydes, z. B. *Blei* oder

Molybdän über einen reinen β-Strahler (*Promethium-147* oder *Strontium-90*); unter 17 keV werden wenige Milligramm eines Salzes des anzuregenden Elementes mit einem Salz des β-Strahlers in wäßriger Lösung zusammengegeben und dann zur Trockne eingedampft. Verwendet wird die Kα-Strahlung des angeregten Elementes. Als niedrigste Energie werden 4,96 keV erhalten. Mit den dargestellten Eichstandards ist der nicht lineare Verlauf im Gebiet kleiner Energie von Scintillatoren in Detektorsystemen korrigiert worden; ferner wird der Rauschpegel bei Photomultipliern gemessen und radioaktive Elemente, die sekundäre γ-Strahlen emittieren, werden identifiziert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1753–1758 (1958). Univ. Calif. Sci. Lab., Los Alamos, N. M. (USA). H. Specker

Gaschromatographie. H. W. Johnson und F. H. Stross[1] geben im Auftrag einer Studiengruppe der *American Society for Testing Materials, Kommitee D-2* für Petroleumprodukte und Schmiermittel, eine *Zusammenstellung der in der Gaschromatographie gebräuchlichen Definitionen*. Im folgenden wird ein kurzer Auszug wiedergegeben: Unter *Gaschromatographie* versteht man alle chromatographischen Methoden, in denen die bewegte Phase ein Gas ist. In der *Gas-flüssig-Chromatographie* (oder vollständiger Gas-flüssig-Verteilungschromatographie) ist die stationäre Phase eine Flüssigkeit, die auf einem festen Träger verteilt ist. In der *Gas-fest-Chromatographie* ist die stationäre Phase ein aktiver Festkörper, z. B. Aktivkohle, Molekularsieb. Das *Probeneinlaßsystem* ist der Teil des Apparates, durch den flüssige oder gasförmige Proben eingeführt werden. Dies geschieht entweder direkt in den Trägergasstrom oder mit Hilfe einer Kammer, die zeitweise vom Trägergasstrom abgeschlossen ist („Bypass-Injector"). Das Volumen des Einlaßsystems beeinflußt Form und Lage der Zonen und damit die Wirksamkeit der Trennung[2]. Das *Restleervolumen* (Interstitial Volume) einer Säule ist weder von Trägermaterial noch stationärer Phase angefüllt. „Totvolumina" außerhalb der Säule (Probeneinlaßsystem, Empfänger) werden nicht dazu gerechnet. Mit dem (differentialen oder integralen) *Empfänger* (Detektor) wird die Änderung der Zusammensetzung des aus der Säule austretenden Gases gemessen. Das *Empfängertotvolumen Z* ist der freie Raum des Empfängers. Es beeinflußt ebenfalls Form und Lage der Zonen[3,4]. Als *flüssige Phase* wird eine bei der Arbeitstemperatur relativ schwer flüchtige Flüssigkeit als Film auf dem Trägermaterial verwendet. Sie dient zum Lösen der Probenkomponenten. Die Trennung der einzelnen Substanzen beruht auf Unterschieden in der Flüchtigkeit aus der Lösung. Das *feste Trägermaterial* (dessen Korn angegeben werden sollte) ist normalerweise eine inerte, poröse feste Substanz, die von der flüssigen Phase bedeckt wird. Die *aktive feste Phase* (in der Gas-fest-Chromatographie) ist eine poröse feste Substanz, die auf Grund ihrer Adsorptionsaktivität zur Trennung geeignet ist. Korngröße und chemische bzw. physikalische Vorbehandlung sollten angegeben werden. Der *Eingangsdruck* p_E ist der absolute Druck am Säulenanfang, der *Ausgangsdruck* p_A der absolute Druck am Säulenende. Die *Fließ-* oder *Strömungsgeschwindigkeit* F_c ist die Gasgeschwindigkeit in Volumeneinheiten je Zeiteinheiten. Sie wird gewöhnlich in der Nähe der Säule bei Umgebungstemperatur gemessen. Für weitere Rechnungen muß sie auf Säulentemperatur und Ausgangsdruck umgerechnet werden. Sowohl die Arbeitstemperatur der Säule als auch die maximale Abweichung davon sollten angegeben werden. Die *unkorrigierte Retentionszeit* t_R ist definiert als Zeitdifferenz zwischen der Probenaufgabe und dem Maximum der entsprechenden Zone. Das *unkorrigierte Retentionsvolumen* V_R ist das unter den Druck- und Temperaturmessungen am Säulenende gemessene Gasvolumen, das die Probe vom Probeneinlaß zum Empfänger transportiert hat. Es ist nach der

Formel $V_R = t_R \cdot F_c$ zu berechnen. Unter Berücksichtigung der Kompressibilität des Gases ist aus V_R das *korrigierte Retentionsvolumen* V_R° nach der Formel $V_R^\circ = V_R \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{(p_E/p_A)^2 - 1}{(p_E/p_A)^3 - 1} \right)$ zu berechnen. Das *Gesamtgasvolumen* (Total Gas Volume, Gas Holdup) V_G° ist das korrigierte Retentionsvolumen einer nicht adsorbierten Probe. Es entspricht dem Volumen Trägergas, das zum Transport einer solchen Substanz notwendig ist. Der *Verteilungskoeffizient H* (Verhältnis der Konzentrationen der Probe in der flüssigen Phase und im Trägergas, g/ml) ist aus den verschiedenen Retentionsvolumina zu berechnen nach $H = (V_R^\circ - V_G^\circ)/V_L$. Das *spezifische Retentionsvolumen* V_g wird definiert

$$V_g = \frac{\text{(Konz. d. Probe in flüss. Phase)} \cdot 273}{\text{(Konz. d. Probe i. Trägergas)} \cdot T} \left[\frac{\text{Gew./g}}{\text{Gew./ml}} \right] = \frac{273 \cdot H}{T \varrho_L}$$

(T absol. Arbeitstemperatur der Säule). — Zur Bestimmung der *Säulenwirksamkeit* (Column Efficiency) wird die Berechnung der *Zahl der theoretischen Böden*, $n = 16 \left(\frac{\text{Ret. volumen}}{\text{Zonenbreite}} \right)^2$, empfohlen. Wenn das korrigierte Retentionsvolumen zur Berechnung verwendet wird, muß auch die Zonenbreite für den Druckabfall in der Säule korrigiert werden. Zur Angabe der *Empfängerempfindlichkeit S* wird folgende Formel empfohlen: $S[\text{ml} \cdot \text{mV} \cdot \text{mg}^{-1}] = \frac{\text{mV}}{\text{Konz.}} = \frac{A \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3}{W}$ (A Zonenfläche in cm^2; C_1 Schreiberempfindlichkeit in mV/cm Papier; C_2 reziproke Papiergeschwindigkeit, min/cm; C_3 Fließgeschwindigkeit am Säulenende, ml/min, korrigiert bezüglich Säulentemperatur und Luftdruck; W Gewicht der am Säulenanfang aufgegebenen Probe, mg). Die *Nachweisgrenze* kann entweder für einen bestimmten Empfänger oder für einen ganzen Gaschromatographen angegeben werden. Sie ist definiert durch die Probenmenge, die mit einer bestimmten (angegebenen) statistischen Sicherheit noch bestimmt werden kann.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1586—1589 (1958). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). — [2] Porter, P. E., C. H. Deal u. F. H. Stross: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2999 (1956). — [3] Johnson, H. W., u. F. H. Stross: Ninth Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, März 1958. — [4] Schmauch, L. J.: Analyt. Chemistry im Druck. D. Jentzsch

H. S. Knight[1] diskutiert die *Ursachen unsymmetrischer Zonen in der Gas-flüssig-Verteilungschromatographie*. Die Vergrößerung der hinteren Zonenflanke („Schwanzbildung", „Tailing") wird auf Adsorptionen am Trägermaterial, die Verlängerung der vorderen Flanke („leading") auf Lösungseffekte zurückgeführt. Es wird gezeigt, daß die „Schwanzbildung" bei polaren Substanzen durch Beifügen von Substanzen ähnlicher Polarität in das Trägergas vermindert werden kann. So gewinnt die *Wasserzone* beim Arbeiten mit feuchtem Helium als Trägergas wesentlich an Symmetrie, vor allem, wenn ebenfalls die Unsymmetrie der vorderen Flanke durch Wahl einer geeigneten Arbeitstemperatur (60° C) klein gehalten wird. Das gleiche gilt für das Arbeiten mit *Alkoholen*. Proben, die *Amine (Allylamin, Diallylamin)* und Wasser enthalten, können mit Erfolg chromatographiert werden, wenn dem Trägergas Wasser und n-Hexylamin kontinuierlich zugefügt werden (stationäre Phase 5% *Triäthylenglykol* und 2,5% *Diisodecylphthalat*). — Folgende Substanzen waren zur Trennung von Alkoholen und Wasser bei 60° C in feuchtem Heliumstrom

unter Bildung von Zonen mit Gauß-Form als stationäre Phasen geeignet: *Diisodecylphthalat, Trikresylphosphat, Triäthylenglykol, Siliconöl DC-550, 2,2'-Hydroxydipropionitril* und *„Uconfluid DLB-190b"*. Die Menge der stationären Phase betrug 10% des Trägermaterials (C-22 Firebrick), nur das Siliconöl wurde mit 40% angewendet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2030—2032 (1958). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). D. Jentzsch

R. S. Porter und J. F. Johnson[1] berichten über die *Anwendung der „Circular-gaschromatographie"*. Hierbei bildet die Trennsäule einen geschlossenen Kreis, in den eine Pumpe (zur Bewegung der Gasphase), der Meßempfänger (zur Kontrolle der Zusammensetzung der Mischung) und ein Ventil (zum Einlaß von Helium) eingebaut sind. Die Säulenfüllung, Temperaturkontrolle und die Brückenschaltung sind die gleichen wie bei der üblichen Arbeitsweise. Die Wirksamkeit der Methode wird an der Trennung von *n-Hexan* (KP 68,7° C) und *Aceton* (KP 56,2° C) unter Benutzung von Methanol (KP 64,7° C) als flüssiger Phase gezeigt. Das Totvolumen des Empfängers und die Wirbelbildung in der Pumpe vermindern die Trennwirkung im Vergleich zu der einer gestreckten Säule. Untersuchungen an einer 3 m-Circularsäule mit „2,4-Dimethylsulpholan" als stationärer Phase zeigen jedoch, daß die Trennwirkung linear mit der Zahl der „Umläufe" zunimmt bis zu einer äquivalenten Säulenlänge von 45 m. Die besonderen Vorteile des Verfahrens werden hervorgehoben.

[1] Nature (London) **183**, 391—392 (1959). Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). D. Jentzsch

J. Tóth[1] beschreibt Gesichtspunkte zum *Planen von gaschromatographischen Apparaten und zur Ausführung von Analysen*. In Kenntnis der annähernden Zusammensetzung des Gasgemisches ist die Auswahl und Berechnung der Menge des nötigen Adsorbenten, mit dem die Trennung der Komponenten möglich ist, die erste Aufgabe. Hierzu wird, wenn es sich um ein *Kohlenwasserstoffgemisch* handelt, eine vereinfachte Rechenmethode und ein allgemeines Schema zur Zusammenstellung eines Apparates angegeben. Des weiteren wird die Elution mit Kohlendioxyd, bzw Stickstoff oder Luft und die Auswertung mittels Interferometer ausführlich. beschrieben. Die Bedingungen und Fehlerquellen mit Wärmeleitfähigkeits-Meßgeräten werden diskutiert.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 382—391 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Köolajbányazászati Tud. Labor., Nagykanizsa (Ungarn). J. Plank

G. S. Vizard und A. Wynne[1] teilen die Versuchsbedingungen zur *gaschromatographischen Bestimmung von Argon und Sauerstoff* mit. Verff. verwenden dazu das Linde Molekularsieb Nr. 5 A (30—60 mesh) in einer 10 bzw. 15 m langen Säule (4 mm innerer Durchmesser; 111,7 g bzw. 167,5 g Substanz). Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 bzw. 110 ml/min werden Stickstoff und Wasserstoff als Trägergase benutzt. Die auf Sauerstoff bezogenen Retentionsverhältnisse betragen 0,949 für Argon und 2,757 für Stickstoff. Es wird eine Eichgerade für Gehalte bis zu 0,05 ml Argon aufgestellt. Der Brückenstrom beträgt 375 und 500 mA, der Eingangsdruck 146 cm, der Ausgangsdruck 77 cm Hg.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 196—197. Nat. Coal Board, Rotherham (England). D. Jentzsch

E. Kováts[1] teilt zur *gaschromatographischen Charakterisierung von organischen Verbindungen* Messungen an *aliphatischen Halogeniden, Alkoholen, Aldehyden* und *Ketonen* mit. Für die Auswertung der Ergebnisse wird der sogenannte Retentionsindex I empfohlen, der folgendermaßen definiert ist:

$$I = 200\,\frac{\log\, V_R^{\circ}\,(\text{Substanz}) - \log\, V_R^{\circ}\,(nP_z)}{\log\, V_R^{\circ}\,(nP_{z+2}) - \log\, V_R^{\circ}\,(nP_z)} + 100 \cdot z$$

hierbei gilt: $V_R^{\circ}\,(nP_z) \ll V_R^{\circ}\,(\text{Substanz}) \ll V_R^{\circ}\,(nP_{z+2})$, V_R° = Retentionsvolumen, nP_z = n-Paraffine mit z C-Atomen, z ist eine gerade Zahl. Der Retentionsindex I, der eine Funktion der untersuchten Substanz, der Temperatur und der stationären Phase ist, bietet folgende Vorteile: a) seine Temperaturabhängigkeit ist sehr klein und linear, b) er ist unabhängig von den Konstanten der verwendeten Säulen und dem benutzten Gerät, c) durch Vergleich der an verschiedenen stationären Phasen bestimmten Retentionsindices einer Verbindung unbekannter Konstitution können bedingte Aussagen über ihre Struktur gemacht werden. Da die Retentionsindices einer Verbindung ihren freien Verdampfungsenthalpien aus der betreffenden stationären Phase parallel gehen, ist das gaschromatographische Verhalten an einer bestimmten stationären Phase durch die bei 2 verschiedenen Temperaturen gemessenen Retentionsindices eindeutig festgelegt. Die Messungen werden mit Hilfe der stationären Phasen Apiezon-L (*A*) (40:60 Celite) und Emulphor-O (*P*) (Polyäthylenglykol, Polymerisationsgrad 40) (40:60 Celite) durchgeführt. Alle Retentionsindices sind auf eine Temperatur von 130° C extrapoliert. In Tabellen sind ebenfalls Werte für 70 bzw. 190° C, der Temperaturgang für 10° C und die Differenz der Retentionsindices ΔI bei 130° C für die beiden stationären Phasen angegeben. Der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen t_s der Substanzen und dem Retentionsindex I_{130}^{A} in der Säule A bei 130° C wird ausführlich diskutiert. Aus der graphischen Darstellung (Siedetemperatur als Funktion des Retentionsindex) lassen sich folgende Beziehungen ableiten: a) Für *gesättigte (ungesättigte)* und *aromatische KW* sowie deren *Chlor-* und *Bromderivate* $I_{130}^{A} \approx 4{,}37\,(t_s + 70)$. b) Für *n-Aldehyde* $I_{130}^{A} \approx 4{,}82\,(t_s + 32)$. c) Für *aromatische* und *aliphatische Alkohole* $I_{130}^{A} \approx 5{,}30\,t_s$. Die ΔI-Werte werden über polare Eigenschaften, chemische Bindungen zwischen Substanz und polarer Phase sowie bezüglich sterischer Effekte untersucht. In einem Anhang werden Einzelheiten der Rechnung und der Zusammenhang zwischen der Trennbarkeit von Substanzen und ihrem Retentionsindex mitgeteilt.

[1] Helv. chim. Acta **41**, 1915–1932 (1958). Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Schweiz). D. Jentzsch

Papierchromatographie. A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[1] geben eine erfolgreiche papierchromatographische Methode zur Trennung von mindestens 6 *Kationen* und 3 *Anionen* folgender Ionen an: Alkali und Erdalkalimetallionen, sowie Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Be^{2+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, Ce^{3+}, ZrO^{2+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, VO_3^{-}, AsO_4^{3-}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}. Als Lösungsmittelgemisch wird tert.-Butanol-Wasser-Salzsäure (D 1,19) im Verhältnis 7:2:1 [oder tert.-Butanol-Wasser-Essigsäure (D 1,055) im Verhältnis 7:2:1 mit oder ohne Zusatz von 1% Wein-Citronen- oder Malonsäure] bei 35° C verwendet. Von einem Gemisch sämtlicher Alkalimetallionen kann auf diese Weise jedoch nur Li und von sämtlichen Erdalkaliionen nur Mg abgetrennt werden. Es werden in Tabellen die R_L- und R_T-Werte der erwähnten Ionen mitgeteilt. Über Apparatur und Verfahren ist bereits berichtet worden[2].

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 480–482 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). – [2] Majumdar, A. K., u. M. M. Chakrabartty: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 415 (1957); vgl. diese Z. **163**, 123 (1958). R. Fresenius

Eine einfache Vorrichtung zur gleichzeitigen Entwicklung mehrerer zweidimensionaler Chromatogramme haben T. Borkowski und S. Trojnar[1] konstruiert. Die Vorrichtung besteht aus einem hölzernen, kreuzförmigen Gestell (Abb. 1a), das an

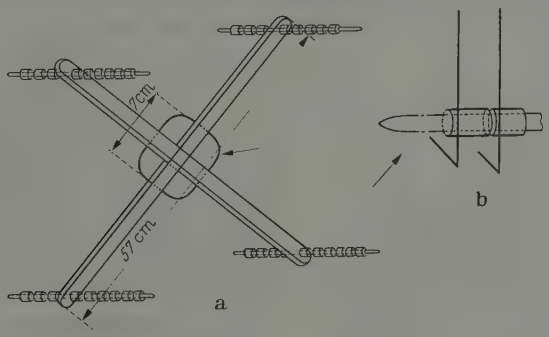


Abb. 1 a u. b. Vorrichtung zur gleichzeitigen Entwicklung mehrerer zweidimensionaler Chromatogramme nach Borkowski u. Trojnar.

jedem seiner 4 Arme einen Glasstab trägt. Auf diese Glasstäbe, die parallel zueinander verlaufen, werden die an den Ecken perforierten Chromatogramme zu beiden Seiten des Gestells aufgezogen. Um zu verhindern, daß die Papiere miteinander in Berührung kommen, werden auf die Glasstäbe (zwischen die Chromatogramme) kurze Glasröhrchen geschoben (Abb. 1b). Das Gestell wird von 4 Fußstützen getragen, die ebenfalls aus Glas gefertigt sind und auf die Enden der unteren Glasstäbe aufgesetzt werden. Abb. 2 zeigt die gesamte Einrichtung, die am Boden das Lösungsmittelsystem enthält. Nach beendeter Chromatographie in der einen Richtung hebt man das Ganze aus der Kammer, dreht um 90° und kann in der zweiten Richtung entwickeln. Die Vorrichtung eignet sich besonders für chromatographische Reihenuntersuchungen, bei denen es ganz wesentlich auf die Einhaltung der gleichen Analysenbedingungen ankommt.

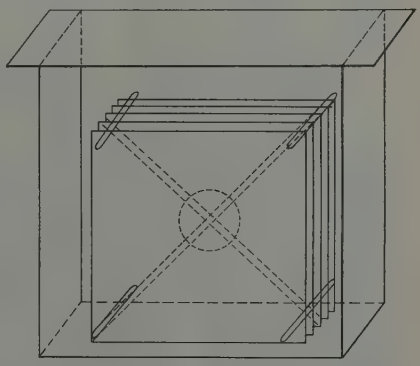


Abb. 2
Gesamteinrichtung nach Borkowski u. Trojnar

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 552–553 (1958). School of Med., Lublin (Polen). K. Machner

Zur kontinuierlichen Abnahme von in Eluiersäulen getrennten Zonen verwenden J. Porath, E. B. Lindner und S. Jerstedt[1] die in Abb. 1 wiedergegebene Anordnung. Auf die 71 × 2 cm große Säule *A*, die laufend gekühlt wird (+ 10° C im Mantel), erfolgt die Aufgabe von z. B. 200 mg Gemisch basischer Peptide in 1 ml 0,3 m Pyridinacetatlösung (p_H 4,9) mit 0,5% Phenol. Man läßt die Aufgabe 2 cm

tief in die Säule A eindringen und schließt die Eluiersäule B an. Nun wird die gesamte Säule in die Pufferlösung des Elektrodengefäßes I eingesetzt, in welches die Elektrode G eintaucht. Das Niveau E wird über die Zuleitung H konstant gehalten[2].

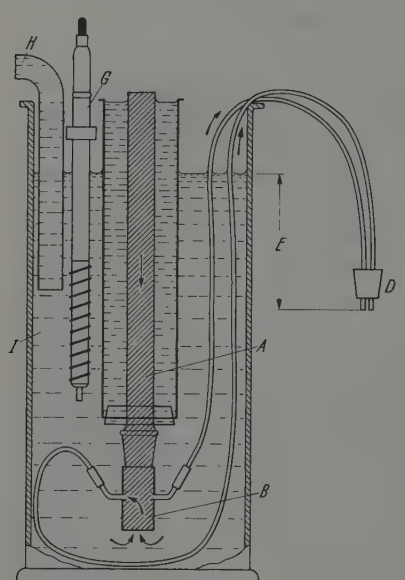


Abb. 1. Elektrophoresesäule nach PORATH u. Mitarb.

Mit 480 V, entsprechend 40 mA wird elektrolysiert, nach 22 Std mit der Eluierung der Säule B über D mit Pufferlösung begonnen, wobei die Geschwindigkeit durch die Höhendifferenz $E-D$ geregelt wird. Zunächst werden 71 5,9 ml-Fraktionen (halbstündlich) im automatischen Kollektor gesammelt, dann für die langsameren Zonen mit 3,6 ml/Std 44 Fraktionen (stündlich), schließlich 27 Fraktionen mit 2,3 ml/Std. Nach Abschalten der Elektrolyse wird die Säule mit 5,3 ml/Std (5 min-Fraktionen) nachgespült. Die Fraktionen werden mit Ninhydrin gefärbt und in üblicher Weise analysiert.

[1] Nature (London) **182**, 744 bis 745 (1958). Univ. Uppsala (Schweden). — [2] PORATH, J.: Acta chem. scand. **8**, 1813 (1954); Arkiv Kemi **11**, 259 (1957). K. CRUSE

Über die kontinuierliche Polarographie in Eluaten, die aus Austauschersäulen abfließen, berichten W. J. BLAEDEL und J. W. TODD[1]. Die hohe Empfindlichkeit der Polarographie und ihre Selektivität können vorteilhaft mit ausgenutzt werden, wenn nur für eine ausreichende und ebenfalls kontinuierliche Entfernung von Luftsauerstoff aus dem Eluat mittels Stickstoff gesorgt wird. Mit minimaler Verzögerungszeit werden Substanzen in bis zu 10^{-6} m Lösung nach Abb. 2 in folgender Weise nachgewiesen: Die Lösung fließt mit 0,25—4 ml/min von A über $B-E$ in den Entgaser G, da von F aus Stickstoff mit 1—3 l/min zuströmt, der die Flüssigkeit schnell und als dünne Filmschicht (99,9%ige Befreiung von Luftsauerstoff) in den Separator I treibt, von wo sie über J in die Polarographierzelle L gelangt, die äußerst klein (unter 1 ml) gebaut ist und die Tropfenelektrode enthält (51 cm Hg-Säule, $m = 2{,}24$ mg/sec, $t = 4{,}0$ sec) und deren eine Wandung als Glasfritte zur Kalomelelektrode führt. Die angeschlossene Brücke ist mit Glaspulver gefüllt und wird dauernd von halbgesättigter, frisch mit Stickstoff durchperlter Kaliumchloridlösung durchströmt (1—2 ml/min). Die Rohrquerschnitte von $A-I$ betragen 1 mm und weiterhin 2 mm lichte Weite. Die Verzögerung der Anzeige einer bei D zugefügten Substanz wird zu 1,5 bzw. 0,3 min bei Strömungsgeschwindigkeiten von 1 bzw. 4 ml/min ermittelt. Die Leistungsfähigkeit der Anordnung wird an Eluierkurven bei der Trennung von *Cd*, *Cu* und *Pb* (als Perchloraten) in 0,1 n Perchlorsäurelösung an Dowex 50-X 8 und Eluieren mit 0,39 n Salzsäure (Messen des Diffusionsstroms bei — 0,8 V), sowie an der Trennung von Fumar- und Maleinsäure (je 1 ml 0,01 m) an

Dowex 1-X 4 und Eluieren mit Salzsäure vom p_H-Wert 1,5 (ebenfalls bei — 0,8 V) demonstriert. Die Diffusionsstrommessung ist auf $\pm$ 1% genau reproduzierbar, der Fehler der Konzentrationsbestimmung liegt bei Verwendung von Eichproben bei 2%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1821—1825 (1958). Univ. Madison, Wis. (USA).

K. Cruse

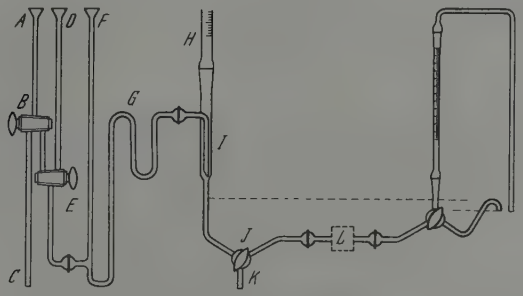


Abb. 2. Anordnung zur polarographischen Analyse strömender Eluate nach Blaedel u. Todd

R. L. Rebertus, R. J. Cappell und G. W. Bond[1] wählten für die *polarographische Analyse von aus Austauschersäulen abfließenden Eluaten* eine andere Vorrichtung:

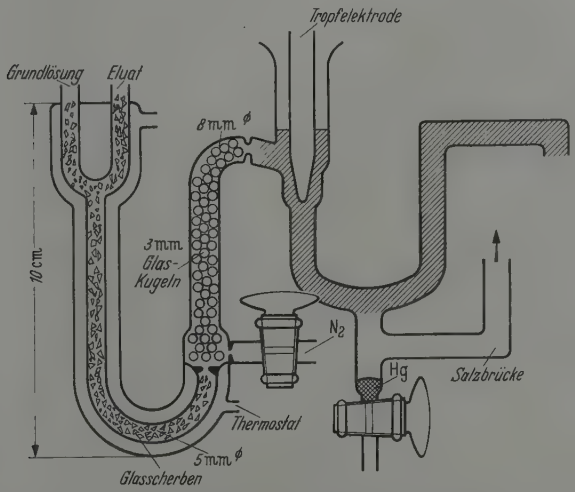


Abb. 3. Apparatur zur Polarographie strömender Eluate nach Rebertus u Mitarb.

Gemäß Abb. 3 werden Eluat und Grundlösung laufend gemischt und vor dem Eintritt in die Polarographierzelle (5 ml/min) mit Stickstoff (150 ml/min) von 95% des Luftsauerstoffs laufend befreit. Das Eluat fließt mit 2,5 ml/min. Die Grundlösung enthält 165 ml konz. Ammoniaklösung, 26,5 g Ammoniumchlorid und 3 ml 1%ige

Gelatinelösung im Liter. Nach Behandeln mit Stickstoff sind ihr 30 mg Natriumsulfit zugesetzt. Gemessen wird der Diffusionsstrom bei — 1,73 V an der gegen eine gesätt. Kalomelelektrode geschalteten Tropfelektrode (67 cm Hg-Säule, m = 1,66 mg/sec, t = 3,6 sec bei — 1,73 V), getrennt werden Co, Cu, Ni und Mn als Chloride (0,1 bzw. 0,01 mg/ml) in konz. Salzsäure an Dowex 1-X 10. Eluiert wird mit abnehmender Konzentration der Salzsäure: Ni fließt mit konz. Säure, Mn mit 5,5 n, Co mit 3,0 n und Cu mit 1,0 n Salzsäure ab. Mengen von 2 mg werden auf 2% genau analysiert, der mittlere Fehler steigt für 20 μg jeden Elements auf 15%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1825—1827 (1958). Shell Development Co., Emeryville Calif. (USA). K. Cruse

Die Anwendung des fokussierenden Ionenaustausches[1] zur Titration von Schwermetallen und Seltenen Erden beschreiben E. Schumacher und H. J. Streiff[2] in einer weiteren Veröffentlichung. Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes wird das teils als komplexes Kation, teils als komplexes Anion gelöste Metall an einer Stelle eines Papierstreifens angereichert, deren Lage von der Stabilitätskonstanten des komplexen Anions abhängig ist. Die Methode kann verwendet werden: 1. Zur externen Endpunktsindikation komplexometrischer Makrotitrationen. 2. Zur direkten Mikrotitration von μg- und ng-Mengen auf dem Papierstreifen. 3. Zur Substitutionstitration auf dem Papierstreifen. — Als Anwendungsbeispiele werden besprochen: *1. Zur Bestimmung von* Cu^{II} titriert man 1 mMol des Metalls mit einer 0,1 oder 0,01 m ÄDTA-Lösung. Vor dem Endpunkt, dessen ungefähre Lage durch eine Titration gegen Murexid ermittelt werden kann, bringt man Proben von 5 μl in die Mitte eines 5 mm breiten und 12 cm langen Papierstreifens, spannt das Papier in einen Glasbügel ein, trägt als Anodenflüssigkeit 0,1—0,5 n Salzsäure und als Kathodenflüssigkeit 0,4 m Natriumacetatlösung, die 10% Essigsäure enthalten kann, auf und legt 4 min eine Spannung von 500 V an. Der Streifen befindet sich in einem Kühlbad von CCl_4. Nach dem Trocknen werden die Kupferlinien durch Besprühen mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Rubeanat sichtbar gemacht. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Doppelfokussierung verschwindet. — In gleicher Weise kann Fe^{III} titriert werden, wobei als Sprühreagens $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung oder Schwefelwasserstoff/Ammoniak dient. — *2.* Bei der *Bestimmung von Yttrium* titriert man 2 ml der Lösung, die mit ^{90}Y radioaktiv markiert ist, mit 0,1 m ÄDTA-Lösung, nimmt nach Zugabe von je 4 Tr. eine kleine Menge zum fokussierenden Ionenaustausch heraus und mißt anschließend die Aktivitätsverteilung des ^{90}Y auf dem Papierstreifen mit dem Radiographen. — Das ^{90}Y erhält man aus einer Lösung von ^{90}Sr (0,1 mC), die mit 0,1 n Salzsäure und einer 0,1 m Lösung von Diamino-N,N,N′,N′-tetraessigsäure 8 min einer Spannung von 500 V ausgesetzt wird. Die abgetrennte ^{90}Y-Linie schneidet man aus dem Papier aus, verascht im Platintiegel und gibt die inaktive Yttriumlösung dazu. — Ebenso kann *Kobalt*, welches durch ^{60}Co markiert ist, bestimmt werden. — *3.* Als Maßlösung dient eine 0,05—0,01 m Co-Komplexonatlösung, die mit ^{60}Co versetzt ist. Titriert man mit dieser Lösung ein Metall, welches mit ÄDTA stärkere Komplexe bildet als Co, so wird beim Fokussieren aus der einen Kobaltlinie eine dem gesuchten Metall äquivalente Menge Co verdrängt, die, da sie das radioaktive Isotop enthält, mit einem Zählrohr gemessen werden kann. Nach dem gleichen Verfahren lassen sich 50—100 ng-Mengen von Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Y^{3+} und von den schweren Seltenen Erden bestimmen.

[1] Schumacher, E.: Helv. chim. Acta **40**, 221, 2336 (1957); **41**, 1572 (1958); vgl. diese Z. **160**, 133 (1958). — Schumacher, E., u. H. J. Streiff: Helv. chim. Acta **41**, 829 (1958). — [2] Helv. chim. Acta **41**, 1771—1783 (1958). Univ. Zürich (Schweiz). G. Denk

Über das Verhalten von Metall-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen an Anionenaustauschersäulen und die radiochemische Bedeutung solcher Arbeitsweisen berichten M. Wald und T. Schönfeld[1]. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der radioaktiven Indicatoren ^{210}Pb (RaD) und ^{210}Bi (RaE) durchgeführt und das Verhalten der trägerfreien Mengen des Blei- und Wismutkomplexes der Äthylendiamintetraessigsäure (H_4Y, ÄDTE) an dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1 geprüft. Die Metalle werden im wesentlichen in Form der Komplexe PbY^{2-} und BiY^- vom Austauscher aufgenommen, wobei infolge der geringeren Ladung der Wismutkomplex schwächer haftet, so daß eine Trennung beider Komplexe möglich wird. — *Arbeitsweise.* Der Austauscher Dowex 1-X 4 (200—400 mesh bzw. 0,075—0,04 mm Korn-⌀) wurde entweder in der Nitratform oder mit ÄDTA beladen verwendet. Die Säulen hatten einen Durchmesser von 2 mm und eine Länge von 45—120 mm. Sie waren in der bekannten Weise mit Hilfe eines Capillarrohres (⌀ 0,9 mm) gegen Leerlaufen gesichert. Es wurde mit Elutionsgeschwindigkeiten von 0,3—0,6 ml · cm^{-2} · min^{-1} gearbeitet. Die aus der Säule kommenden Tropfen (etwa 0,075 ml) wurden in Aluminiumschälchen (⌀ 2,6 cm, Bierflaschenverschlüsse), deren Boden mit Filtrierpapier bedeckt war, aufgefangen. Nach dem Eindunsten der Flüssigkeit konnte im Glockenzählrohr die Aktivität direkt gemessen werden. Die Gehaltsbestimmungen an ^{210}Pb und ^{210}Bi gelangen über die Ermittlung der zeitlichen Abhängigkeit (Halbwertszeit des ^{210}Pb 22 Jahre, des ^{210}Bi 5 Tage). Die Messungen wurden sowohl in Säulen durchgeführt, die mit ÄDTA gesättigt waren, als auch in solchen, die mit Nitrationen beladen waren. — Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens in der Radiochemie werden diskutiert.

In Fortsetzung der vorstehenden Arbeit berichten M. Wald und T. Schönfeld[2] über das *Verhalten von Thorium-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen (ThÄDTA) an Anionenaustauschersäulen* (Dowex 1-X4, 200—400 mesh, Säulenlänge 6—13 cm). Die Untersuchungen mit Hilfe des Radioelementes ^{234}Th (UX_1) und des starkbasischen Anionenaustauschers Dowex 1 ergeben, daß die ThÄDTA im Gegensatz zu anderen Metall-ÄDTA-Komplexen sehr stark vom Austauscher aufgenommen werden. Es sind so Trennungen von anderen radiochemischen Elementen, wie z. B. *^{210}Pb und ^{210}Bi*, möglich. — Die Messungen werden an nitrat- und äthylendiamintetraacetatbeladenen (H_2Y^{2-}) Austauschern durchgeführt. Die Änderungen der Versuchsbedingungen (p_H, Nitrat- und ÄDTA-Konzentration) erlauben die Bestimmung der Verteilung zwischen Lösung und Austauscher. Danach werden im untersuchten p_H-Bereich von 3,1—8,8 folgende drei Komplexzusammensetzungen angenommen $ThH_3Y_2^-$, $ThH_2Y_2^{2-}$ und $ThHY_2^{3-}$. — Das Radioelement ^{234}Th ist aus Uranylnitrat nach der von D. Dyrssen[3] angegebenen Methode abgetrennt worden. Der uranfreie Rückstand wird mit Salpetersäure aufgenommen und dann, nach erneutem Eindampfen, in der Elutionslösung gelöst. *^{234}Th* (Halbwertsbreite 24,1 Tage) ist ein β-Strahler mit 0,19 MeV maximaler Energie. Das Zerfallsprodukt Protactinium ^{234}Pa (UX_2) ist ebenfalls ein β-Strahler (Halbwertszeit 1,17 min) und verstärkt durch seine maximale Energie von 2,3 MeV die meßbare β-Strahlung.

[1] Mh. Chem. **89**, 189—202 (1958). Univ. Wien (Österreich). — [2] Mh. Chem. **89**, 526—535 (1958). — [3] Svensk kem. Tidskr. **62**, 153 (1950). D. Jentzsch

Chelatometrie. H. Flaschka[1] leitet für komplexometrische Titrationen Formeln ab, die eine Aussage über die Schärfe des Endpunktes und über die Selektivität der Analyse gestatten. Der Komplex aus Metall und Titriermittel muß mindestens eine Stabilitätskonstante von 10^8 haben. Die Stabilitätskonstante des Komplexes aus Metall und Indicator muß selbstverständlich kleiner sein; unter der Annahme eines 1 : 1-Komplexes errechnet sie sich zu 10^4. Sie muß grundsätzlich

um den Faktor 10^4 kleiner sein als die des Titrationskomplexes. Um Störungen auszuschalten, müssen die Komplexe, die mit dem Titriermittel und anderen Metallen entstehen, eine mindestens 10^6 mal kleinere Stabilitätskonstante haben. Die geringe Selektivität der komplexometrischen Titrationen kann durch Änderung des p_H-Wertes, durch Maskierungsmittel, die aber oft auch die Stabilität des zu titrierenden Metallkomplexes beeinflussen und durch Änderung des Titriermittels verbessert werden.

[1] Talanta (London) **1**, 60—75 (1958). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
G. Denk

Über die Anwendung von 1,2-Diaminocyclohexantetraacetat, (kurz H_2Q^{2-}) in der Komplexometrie berichten E. Körös und I. Poczók[1] gestützt auf die Erfahrung von Přibil, wonach der Eisenkomplex auch in natronalkalischer Lösung beständig ist. Auf Grund der Feststellung, daß die Zersetzung des Eisenkomplexes bei 20°C und p_H 13 erst nach 8—10 min beginnt, wird ein Verfahren zur *Bestimmung von Eisen(III), Calcium und Magnesium nacheinander* ausgearbeitet. Die die drei Ionen enthaltende Lösung wird auf p_H 2—3 eingestellt und Eisen mit H_2Q^{2-} bestimmt. Danach wird die Lösung alkalisch gemacht und in Anwesenheit von Murexid das Calcium mit ÄDTA titriert. Endlich wird Murexid durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure zersetzt, Ammoniak und Eriochromschwarz T zugegeben und so die Menge von Magnesium bestimmt. Enthält die Probe auch Aluminium, ist zu dessen Maskierung Triäthanolamin geeignet, welches nach der Bestimmung des Eisens zugegeben wird. H_2Q^{2-} ist auch zur Bestimmung von *Mangan* geeignet, wenn bei p_H 6—6,5 Methylthymolblau als Indicator verwendet wird. In Gegenwart von Methylthymolblau kann mit H_2Q^{2-} bei p_H 5—6,5 in mittels Urotropins gepufferter Lösung *Eisen(II),* bzw. *Eisen(III)* nach Reduktion mit Ascorbinsäure gemessen werden. Wenn in der Lösung neben Eisen noch ein Schwermetall anwesend ist, wird die Lösung auf p_H 2—3 eingestellt und Eisen mit H_2Q^{2-} bestimmt. In einem anderen Lösungsanteil wird Eisen mit Ascorbinsäure reduziert und die gesamte Menge von Eisen und Schwermetall gemessen. Schließlich wird die Lösung auf p_H 11 eingestellt und der Erdalkaligehalt gemessen. Zu den beiden letzten Titrationen wird Methylthymolblau als Indicator verwendet.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 250—252 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Die Brauchbarkeit von NN′-Di-β-hydroxyäthylrubeanwasserstoffsäure (I) und NN′-Di-isoamyl-rubeanwasserstoffsäure (II) für analytische Zwecke untersuchen J. Xavier und P. Rây. In einer Tabelle werden die Niederschläge mit mehreren Metallionen beschrieben und die bei der Tüpfelanalyse erhaltenen Grenzkonzentrationen mitgeteilt. Für photometrische Bestimmungen werden folgende *Vorschriften* gegeben: *Kupfer.* Zur Probelösung, die bis 4 ppm Cu enthält, werden 10 ml Pyridin, 1 ml 0,1%ige alkoholische Lösung von I und 10 ml Aceton zugesetzt und nach Einstellung von p_H 10,1—11,0 mit Aceton auf 25 ml aufgefüllt. Die optische Dichte wird bei 390 mμ gemessen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,007 μg Cu/cm² (nach Sandell). — *Kobalt.* Zur Probelösung, die bis 2 ppm Co enthält, werden 5 ml Pyridin und 1 ml 0,1%ige alkoholische Lösung von II zugesetzt. Der p_H-Wert wird auf 10,5 eingestellt und das Volumen mit 95%igem Äthanol auf 25 ml gebracht. Die optische Dichte wird bei 400 mμ gegen Blindlösung gemessen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,0056 μg Co/cm² (nach Sandell). — *Nickel.* Es gilt die gleiche Vorschrift wie bei Kobalt, nur wird die optische Dichte bei 510 mμ gegen Blindlösung gemessen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,0073 μg Ni/cm² (nach Sandell). — *Palladium.* Zur Pd-Lösung, enthaltend bis 6 ppm Pd, wird 1 ml 0,1%ige

alkoholische Lösung von I zugegeben und nach Einstellen des p_H-Wertes auf 3—4 mit Äthanol auf 25 ml gebracht. Die optische Dichte wird bei 390 mμ gegen Blindlösung gemessen. Empfindlichkeit: 0,011 μg Pd/cm² (nach SANDELL), bei Verwendung von II als Reagens gilt die gleiche Vorschrift. Die Messungen werden bei 395 mμ ausgeführt. Die Empfindlichkeit beträgt 0,05 μg Pd/cm² (nach SANDELL). — *Ruthenium.* Die Vorschrift bei Verwendung von Reagens I ist die gleiche wie für Rubeanwasserstoffsäure[2], nur wird die optische Dichte bei 625 μg gemessen. Die Empfindlichkeit mit Reagens I ist 0,011 μg Ru/cm², für II 0,04 μg Ru/cm².

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 633—640 (1958). Indian Assoc. Cultivation Sci. Jadavpur, Calcutta (Indien). — [2] XAVIER, J., u. P. RÂY, J. Indian chem. Soc. **35**, 432 (1958); vgl. diese Z. **168**, 75 (1959). R. FRESENIUS

Über die Anwendung der Extraktion in der anorganischen Analyse geben A. K. BABKO und F. G. ŽAROVSKIJ[1] eine Übersicht. Beim Extrahieren sind außer Zusammensetzung und chemisch-analytischen Eigenschaften der extrahierten Verbindung noch der p_H-Wert und die maskierenden Eigenschaften anderer Substanzen zu beachten. Dasselbe gilt für viele Elektrolyte, die die Extraktion stark beeinflussen, ohne selbst an einer Reaktion beteiligt zu sein. Viele Elemente können in Form von anorganischen Komplexen mit Ketonen, Alkoholen, Äthern und dem nichtpolaren Tetrachlormethan extrahiert werden. Bei den Fluoriden der 1., 2., 3. und 4. Gruppe des Periodensystems sind die Verteilungskoeffizienten für Diäthyläther und Wasser sehr klein. Bei den Fluoriden der 5. Gruppe hängt die Verteilung stark von der Wertigkeit des Elementes ab, während sich Elemente der 7. und 8. Gruppe auf diese Weise überhaupt schlecht abtrennen lassen. Zur Extraktion von Chloridkomplexen können außer den schon genannten Mitteln auch Aldehyde Verwendung finden. Dabei ist der Einfluß anderer Metallchloride und des p_H-Wertes zu berücksichtigen. Mit 1 m HBr-Ätherlösung können Gold und Thallium, mit 5 m HBr Gallium, Indium und Eisen zu 90% extrahiert werden. Gallium und Indium lassen sich mit 0,25 m KJ in Cyclohexanonlösung trennen. Auch Rhodanide und Nitrate in geeigneten Lösungsmitteln können zur Trennung vieler Elemente verwendet werden. Unter organischen Reagentien, die mit den zu extrahierenden Metallen Verbindungen bilden, sind die wichtigsten Dithizonate, Diäthyldithiocarbaminate, Äthylxanthogenate, Kupferronate, Hydroxychinolinate, Dimethylglyoximate und Acetylacetonate. (166 Literaturzitate).

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 42—52 (1959) [Russisch]. O. GAUTSCH

Quantitative Sedimentationsanalyse. W. KROMREY[1] beschreibt nochmals[2] seine Zentrifugiermethode und gibt als weitere Anwendungsbeispiele an die Bestimmungen von *Barium* (als $BaSO_4$ oder $BaCrO_4$), *Blei* (als $PbCrO_4$), *Arsen* (als $MgNH_4AsO_4$ oder Arsenmolybdat), *Kobalt* [als $K_3Co(NO_2)_6$], *Kupfer* [als $Cu_2(SCN)_2$ oder Pikrat], *Wismut* (als $BiPO_4$ oder Metall), *Zink* (als $ZnNH_4PO_4$), *Mangan* (als $MnNH_4PO_4$), *Oxalat* (als Ca-Salz), *Sulfat* (als $BaSO_4$), *Jodid* (als Cu_2J_2), *Rhodanid* [als $Cu_2(SCN)_2$], *Pikrinsäure* (als Cu-Verbindung).

[1] Chemiker-Ztg. **83**, 13—16 (1959). — [2] Frühere Mitteilungen: Ärztl. Laborat. **4**, 19 (1958); Röntgen- u. Laborat.-Praxis **11**, L 19, 87 (1958); vgl. diese Z. **165**, 132, 444 (1959). A. KURTENACKER

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur. GMELINS *Handbuch der anorganischen Chemie.* Achte Auflage. *System-Nr. 5. Fluor. Ergänzungsband.* XVIII, 258 Seiten mit 31 Figuren. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße 1959. Preis kart. 145,— DM, Ganzl. 150,— DM.

Der vorliegende Ergänzungsband umfaßt die Forschungsergebnisse der Jahre 1926 bis Ende 1949. Sie sind mit der im Gmelin-Handbuch üblichen Vollständigkeit auf 258 Seiten behandelt, während der im Jahre 1926 geschriebene Hauptband für alles bis dahin Bekannte mit 86 Seiten hat auskommen können. Einen besonders großen Raum in dem Ergänzungsband nimmt der Abschnitt „Vorkommen" in Mineralien, Gesteinen, Gewässern und biologischem Material ein, entsprechend der Erkenntnis, daß auch Fluorspuren eine große Bedeutung zukommt. Außer dem Element selbst sind in dem Ergänzungsband die Verbindungen des Fluors mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff behandelt. Die allgemeinen Nachweis- und Bestimmungsmethoden des Fluors sind unter Hinweis auf ihre ausführliche Beschreibung in Fresenius-Jander, Handbuch der analytischen Chemie, nur kurz erwähnt. Dagegen wird eine erschöpfende Literaturübersicht über spezielle Bestimmungsverfahren des Fluors in verschiedenen Untersuchungsmaterialen gebracht (25 Seiten). Als Neuerung enthält der vorliegende Band eine englische Inhaltsgliederung in Marginalen im Textteil; diese Einrichtung, die von ausländischen Lesern sicher begrüßt werden wird, soll neben dem deutsch-englischen Inhaltsverzeichnis in allen künftigen Gmelin-Bänden beibehalten werden. Der vorliegende Band ist Prof. Dr. Otto Hahn zum 80. Geburtstag zugeeignet und mit einem Bild des Forschers geschmückt.

A. Kurtenacker

Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 40.—46. sorgfältig durchgesehene und verbesserte Auflage von E. Wiberg. XXVIII, 663 Seiten mit 166 Figuren. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1958. Preis 28,— DM.

In den vorangegangenen Auflagen[1] ist das Werk von Wiberg in vielen Teilen abgeändert und ergänzt worden, um es dem Fortschritt der Wissenschaft anzupassen. Dies gilt neben zahlreichen anderen Gebieten besonders für die Abschnitte über den Bau der Atome und Moleküle, über die natürliche und künstliche Umwandlung der Elemente, über die Carbonylchemie usw. Da diese Angleichungen erst wenige Jahre zurückliegen, beschränken sich die Abänderungen in der vorliegenden Auflage im wesentlichen auf eine sorgfältige Durchsicht des Textes. Der Holleman-Wiberg zählt seit vielen Jahren zu den bevorzugten Lehrbüchern der anorganischen Chemie. Er wird diese Stellung mit Rücksicht auf seine vielen Vorzüge auch weiterhin behalten.

[1] Besprechung früherer Auflagen: vgl. diese Z. **139**, 107 (1953).

A. Kurtenacker

Eine Einführung in die qualitative Halbmikroanalyse anorganischer Stoffe (mit 50—100 mg Probe) gibt G. Siewert[1]. Filtrationen werden durch Zentrifugieren ersetzt, wobei die überstehende Flüssigkeit durch Abhebern mit einer Capillarpipette vom Niederschlag getrennt wird. Zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff werden der Apparat nach W. Peyer[2] und ein aus einem U-Rohr hergestellter Apparat vorgeschlagen. — Die Vorproben werden nach den Lehrbüchern ausgeführt, die Substanz wird fraktioniert gelöst. Der Trennungsgang der Kationen beruht fast ausschließlich auf den in der qualitativen Analyse bewährten Reaktionen und enthält auch das Urotropinverfahren. — Zur Vorprüfung auf Anionen wird die Substanz in einem Reagensglas, in das ein im Stopfen sitzendes ausgezogenes Glasrohr eingeführt ist, mit 2 n bzw. 36 n Schwefelsäure betropft. Die Reaktion wird an einem an der Glasrohrspitze hängenden Tropfen erkannt. Eine Gruppeneinteilung der Anionen im Sodaauszug wird durch Ansäuern des Sodaauszuges, Reaktion mit Jodlösung bzw. Kaliumjodidstärkelösung und mit Silbernitrat

ermöglicht. Die Trennung der Anionen erfolgt im wesentlichen nach R. Belcher und H. Weisz[3]. Die unlöslichen Rückstände werden ebenfalls nach den bekannten Reaktionen untersucht.

[1] Pharmazie **14**, 1—9 (1959). Pharmaz. Inst., Univ. Leipzig. — [2] Analytische Praxis in Apotheken- und nahrungsmittelchemischen Laboratorien, Verlag Süddeutsch. Apotheker-Ztg., Stuttgart, 1934. — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1847; vgl. diese Z. **158**, 33 (1957). R. Ellmer

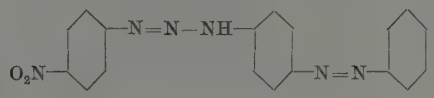
Zur konduktometrischen Bestimmung von Natrium und Kalium nebeneinander überführen V. Novák und A. Krajina[1] die meist in der Form der Chloride vorhandenen Elemente mit feuchtem Silberoxyd in die Hydroxyde, die dann in möglichst wasserarmem äthanolischem Medium mit äthanolischer Perchlorsäurelösung titriert werden. Während der Titration kommt es zuerst zur Neutralisation von Kaliumhydroxyd unter Abscheidung von $KClO_4$, wonach das anwesende NaOH titriert wird; die Genauigkeit der ganzen Bestimmung hängt vom Wassergehalt der Lösung ab (je mehr Wasser, desto größere Löslichkeit von $KClO_4$ und dadurch auch unscharfer Knick der Titrationskurve). Eine zweite Fehlerquelle bildet der CO_2-Gehalt der Luft, der NaOH in das in Äthanol sehr wenig lösliche Na_2CO_3 überführt. Zur Vermeidung der Fehlermöglichkeiten titriert man in einem Teil der Probe die Summe beider Alkalien in Form der Hydroxyde in wäßriger Lösung mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange als Indicator, in einem zweiten Teil der Probe wird durch konduktometrische Titration in Äthanol nur Kalium (bis zum ersten Knick der Titrationskurve) ermittelt. Aus der Differenz wird der Natriumgehalt in der ursprünglichen Probe berechnet. Die Methode gibt bei den Molverhältnissen K : Na gleich 1 : 5 bzw. 5 : 1 relative Fehler von $\pm$ 2,0%; beim Verhältnis Na : K von 10 : 1 bzw. 1 : 10 kann der Äquivalenzpunkt nicht mehr genau abgelesen werden und der relative Fehler beträgt etwa $\pm$ 5,0%. — *Ausführung.* Zu 5 ml der zu untersuchenden Chloridlösung gibt man annähernd die äquivalente Menge von feuchtem Ag_2O, schüttelt etwa 10 min lang mechanisch und filtriert dann durch eine G 4-Fritte in einen 250 ml-Meßkolben. Der Niederschlag wird zuerst mit insgesamt 5 ml Wasser, dann mit Äthanol gut ausgewaschen, das Filtrat wird mit Äthanol bis zur Marke aufgefüllt. Eine Abnahme von 50 ml wird in ein gewöhnliches konduktometrisches Gefäß übertragen und dort unmittelbar mit 0,1 n-$HClO_4$-Maßlösung in Äthanol titriert.

[1] Chem. Listy **52**, 1506—1512 (1958) [Tschechisch]. Chem.-Technol. Hochsch., Pardubice (ČSR). M. Hřivnáč

Die Calciumbestimmung mit ÄDTA in Gegenwart von Magnesium- und Ammoniumsalzen bei p_H 12 ist schon häufig beschrieben worden. Z. Sosin[1] setzt sich eingehend mit den Angaben in der Literatur auseinander und teilt eine modifizierte Methode mit. Wesentlich ist dabei die zugesetzte Menge Pufferlösung.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 1013—1018 (1958). [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Anorg.-chem. Institut Gliwice (Gleiwitz), Polen. E. Bankmann

Über eine spektralphotometrische Mikrobestimmung von Quecksilber mit Cadion[1] (p-Nitrobenzoldiazoaminobenzol-p-azobenzol)



berichten P. Chavanne und C. Geronimi[2]. Grundlage des Verfahrens ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums des reinen Farbstoffes bei Zugabe von Quecksilber von 560 nach 460 mμ und Messung der Extinktionsabnahme bei 560 mμ durch Hg^{2+}-Ionen. Als Reagens dient ein Gemisch aus 10 ml 0,02%iger Cadionlösung (20 mg Cadion in 100 ml 0,02 n alkoholischer Kalilauge), 25 ml 2 n Kalilauge, 50 ml 95%igem Alkohol, 5 ml 20%iger KNa-Tartratlösung und 1 ml 25%iger Polyvinylpyrrolidinlösung, das mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt wird. Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit 10 ml Reagenslösung und verdünnt auf 25 ml (die Lösung soll jetzt etwa 0,05—1,4 ppm enthalten). Nach 30 min wird die Extinktion gegen eine ebenso angesetzte Vergleichslösung ohne Quecksilber bei 560 mμ gemessen und der Gehalt aus der Eichkurve bestimmt. Das Beersche Gesetz ist im angegebenen Bereich erfüllt. Von den Anionen stören CN^- und in geringem Maße Jodid; die anderen Anionen sind bis zu 1000fachem Überschuß ohne Einfluß. Von den Kationen sollen Zinn(II), Arsen(III) und Antimon(III) wegen der reduzierenden Eigenschaften nicht vorhanden sein. Alkalien, Erdalkalien und die üblichen Schwermetalle stören auch bei größerem Überschuß nicht.

[1] Cd-Bestimmung vgl. Chavanne, P., u. C. Geronimi: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 377 (1958); vgl. diese Z. **168**, 200 (1959). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 442—447 (1958). H. Specker

Die amperometrische Borsäurebestimmung empfehlen V. I. Bogovina und V. G. Selivanov[1]. Als Anode dient eine mit 600—800 U/min rotierende, platinierte Pt-Elektrode, als Kathode die gesätt. Kalomelelektrode. An die Elektroden wird ein Potential von 0,55 V, bezogen auf die gesätt. Kalomelelektrode angelegt. Zwischen dem Diffusionsstrom und der Borsäurekonzentration besteht direkte Proportionalität; es ist nicht notwendig, eine Korrektur für die Verdünnung der Lösung zu berücksichtigen. Der Analysenfehler ist kleiner als 0,4% rel. Die Analyse dauert 4—5 min und ist den Verfahren mit Phenolphthalein und Naphtholphthalein überlegen. Die Anwesenheit von HCl, H_2SO_4 und HNO_3 stört nicht, wenn die Säuren vorher neutralisiert werden. Schwache Säuren (z. B. H_2CO_3) dagegen müssen entfernt werden. — *Ausführung.* Zur Bestimmung in *elementarem Bor* schmelzt man 0,1 g Borpulver (100 mesh) mit 2,0 g Alkalihydroxyd im Eisen- oder Silbertiegel, löst nach dem Abkühlen in 50 ml Salzsäure (1 : 1) und verdünnt mit Wasser auf 200 ml. Nach Zugabe von 20 ml Natronlauge (1 : 2) fügt man $BaCO_3$-Aufschlämmung in kleinem Überschuß zu und kocht 5 min unter Rückfluß. Nach 30 min filtriert man vom Eisenhydroxydniederschlag ab, neutralisiert das nicht mehr als 400 ml betragende Filtrat mit Salzsäure (1 : 3) gegen Lackmus, kocht 10 min unter Rückfluß und füllt im 500 ml-Meßkolben zur Marke auf. Zur amperometrischen Titration versetzt man eine Abnahme von 50 ml (etwa 10 mg Bor) mit 6—7 Tr. Mischindicator (0,05 g Methylrot, 0,1 g Bromkresolgrün, 0,30 g Phenolphthalein und 0,30 g Thymolphthalein in 100 ml Äthanol), legt ein Potential von 0,55 V an und läßt aus einer Bürette tropfenweise 0,1 n Natronlauge bis zur grünlichen Farbe der Lösung zufließen. 1 Tr. Salzsäure ruft dann einen starken Potentialsprung hervor. Man versetzt nun mit 10 ml Invertzuckerlösung oder 1 g Mannit und führt die amperometrische Titration mit Natronlauge wie üblich durch.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1200—1202 (1958) [Russisch]. Dzeržinski-Chem.-technol. Inst., Dnjepropetrovsk. O. Gautsch

Cer. In Gemischen von Seltenen Erden kann der Gehalt an Cer nach E. Negrusz[1] gravimetrisch bestimmt werden, indem man die Lösung der Nitrate mit Kaliumbromat oxydiert und Ce^{IV} dann als Jodat fällt. Das Cerjodat setzt sich

mit Oxalsäure zum Cer(III)-oxalat um, welches man durch mehrmaliges Glühen in CeO_2 überführt. — *Arbeitsweise.* Zur salpetersauren Lösung der Seltenen Erden, die etwa 0,15 g Cer (berechnet als CeO_2) enthält, fügt man so viel Salpetersäure, daß diese etwa $^1/_3$ des Volumens darstellt. Das Volumen soll 75 ml nicht überschreiten. Man oxydiert mit 0,5 g Kaliumbromat und fügt so viel einer Lösung von 200 g KJO_3 und 333 ml konz. Salpetersäure in 1 Liter Flüssigkeit hinzu, daß der Überschuß das 10—15fache des theoretisch nötigen Wertes beträgt. Der Cer(IV)-jodatniederschlag wird abfiltriert (Schl. & Sch. 507). Man fällt 2mal um, indem man jeweils in konz. Salpetersäure löst und unter Vermeidung von Verlusten fällt. Nach Auswaschen mit einer verd. Lösung von KJO_3 (8 g/l) in verd. Salpetersäure (50 ml/l) bringt man Niederschlag und Filter in dasselbe Gefäß, und versetzt mit 5—8 g Oxalsäure in etwa 75 ml heißem Wasser und kocht, bis die Entwicklung von Joddämpfen aufhört und die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Schließlich filtriert man, wäscht mit 1%iger Oxalsäurelösung, glüht bei 900° C und wägt als CeO_2.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 813—816 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass. Anorg.-chem. Institut Gliwice (Gleiwitz), Polen. G. Denk

Die photometrische Bestimmung von Thallium mit Dithizon wird von R. S. Clarke jr. und F. Cuttitta[1] eingehend überprüft. Untersucht werden die Störungen durch andere Kationen, die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die Stabilität des Komplexes, die Abhängigkeit vom p_H-Wert der wäßrigen Phase, die Schütteldauer und die Absorptionsspektren bei wechselnder Konzentration der Ausgangslösung. — *Arbeitsvorschrift.* In einen graduierten 60 ml-Schütteltrichter gibt man nacheinander die Probenlösung (20—100 μg Tl), 5 ml 25%ige Natriumcitratlösung, 1 ml 5%ige Natriumsulfitlösung, 2 ml 5%ige Kaliumcyanidlösung und füllt mit Wasser auf 20 ml auf. Nach Zugabe von 15 ml Dithizonlösung (80 mg in 1 l Chloroform) wird 10 min auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Man überführt den Chloroformextrakt in einen zweiten Schüttelcylinder, wäscht noch 2mal mit 3 ml Chloroform nach und reextrahiert die vereinigten Extrakte mit 15 ml 0,08 n Salpetersäure. Die Chloroformphase wird verworfen; die wäßrige Phase wird noch 2mal mit je 3 ml Chloroform nachgewaschen und nach Zugabe von 0,05 ml 0,1%iger Methylrotlösung mit Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb neutralisiert. Dann gibt man noch 2 ml 5%ige Kaliumcyanidlösung hinzu ($p_H \sim 10{,}6$) und extrahiert mit 15 ml Dithizon-Chloroformlösung (27 mg Dithizon in 1 l Chloroform). Nach Filtration wird die Extinktion des Chloroformextraktes bei 505 mμ gegen reines Chloroform (1 cm-Küvetten) gemessen. Es stören Zinn(II), Blei und Wismut; Blei und Wismut können vorher mit Diäthyldithiocarbaminat entfernt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 555—562 (1958). U.S. Geol. Survey, Washington (USA). H. Specker

Einen weiteren Beitrag zur Bestimmung von Alkalicarbonaten- und -hydrogencarbonaten nebeneinander geben E. Bakács-Polgár und L. Szekeres[1]. Bei der Untersuchung von Gemischen etwa gleich großer Mengen Carbonat und Hydrogencarbonat ergeben die bisher veröffentlichten Verfahren[2] keine exakten Resultate. Die jetzt empfohlene Methode ist eine Modifikation des Verfahrens zur Bestimmung von Alkalihydroxyd und -carbonat nach L. Szekeres und E. Bakács-Polgár[3]. — *Ausführung.* Durch Zusatz einer abgemessenen Natriumhydroxydmenge wird das Hydrogencarbonat in Carbonat übergeführt und das gesamte Carbonat mit Bariumchloridlösung ausgefällt. Der Überschuß an Natronlauge wird mit Zinkchloridlösung und Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. — Eine

etwa 0,04 g HCO_3^- entsprechende Menge wird in 3—5 ml ausgekochtem Wasser gelöst, mit 15 ml 0,1 n Natronlauge versetzt und dann so viel 0,1 m Bariumchloridlösung zugegeben, daß ein Überschuß von etwa 0,20—0,25 g $BaCl_2$ vorliegt. Die Lösung wird kräftig durchgeschüttelt und einige Minuten stehen gelassen. Der Alkaliüberschuß wird mit 0,1 n Zinkchloridlösung gegen Phenolphthalein zurücktitriert. — Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **98**, 3—5 (1959). Tierärztl. Hochschule Budapest (Ungarn). — [2] Szekeres, L., u. E. Bakács-Polgár: diese Z. **159**, 414 (1957); **165**, 85 (1959). — [3] Szekeres, L., u. E. Bakács-Polgár: diese Z. **156**, 194 (1957). H. Zimmer

Schwefelverbindungen. Auf frühere Erfahrungen[1] über die katalytische Wirkung von Osmiumtetroxyd bei der Oxydation mit Hexacyanoferrat(III) gestützt, bestimmen F. Solymosi und A. Varga[2] Schwefelverbindungen unmittelbar mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-maßlösung. Die Bestimmungen werden in alkalischer Lösung bei erhöhter Temperatur ausgeführt, der Endpunkt wird mit der Dead stop-Methode beobachtet. Zur Bestimmung von *Sulfit* versetzt man die Lösung mit konz. Natronlauge bis zur Laugenkonzentration 4,5 5 n, erwärmt auf 50—60° C, gibt 3 Tr. Osmiumtetroxydlösung zu und titriert mit 0,1 n Maßlösung. Die Oxydation erfolgt so schnell, daß die oxydierende Wirkung der Luft die Genauigkeit nicht beeinträchtigt. Bei Raumtemperatur ist die Oxydation langsam, es ist hierzu Stickstoffspülung notwendig. *Sulfid* wird in Gegenwart von Osmiumtetroxyd glatt zu Sulfat oxydiert; die Bestimmung geschieht bei 50—60° C in 4 m Natronlauge. In 4—5 n Natronlauge ist bei 50—60° C auch die Oxydation von *Thiosulfat* schnell genug, um maßanalytisch bestimmt werden zu können. Die bei der Oxydation von *Tetrathionat* sich abspielenden Nebenreaktionen können bei genügender Laugenkonzentration so geleitet werden, daß Thiosulfat und Sulfit gebildet werden, welche in Gegenwart von Osmiumtetroxyd mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-maßlösung gemessen werden können. Die Lösung soll an Natriumhydroxyd 5 n sein und die Titration wird bei 50° C ausgeführt. Die Methode ist genauer als die jodometrische.

[1] Solymosi, F.: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 313 (1957); vgl. diese Z. **163**, 437 (1958). — [2] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 443—447 (1958) [Ungarisch)]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Szeged (Ungarn). J. Plank

Die Silberthiocyanatmethode zur colorimetrischen Bestimmung von Thiosulfat untersuchte N.-H. Schöön[1]. Das Verhältnis zwischen der Menge an zugegebenem Thiosulfat und der Menge an aufgelöstem Silberthiocyanat wurde mit Hilfe zugänglicher Werte über Thiosulfat-Silberkomplexe für die Ionenstärken I = 0 und I = 4 berechnet. Ebenfalls berechnet wurde der Einfluß der schwefligen Säure. Die Versuche wurden durchgeführt bei 20° C für das Thiosulfat-Konzentrationsintervall $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m und für die Sulfitkonzentrationen 0,01 und 0,1 m. Die Menge des gelösten Silberthiocyanates wurde sowohl colorimetrisch als auch durch Messen der Radioaktivität der Lösung bestimmt, wobei ^{110}Ag als Strahler benutzt wurde. Bei der colorimetrischen Methode ergibt die Absorption die Gesamtkonzentration an Thiocyanat, da sowohl Komplexe aus Silber und Thiocyanat wie auch gemischte Komplexe aus Silber, Thiosulfat und Thiocyanat vernachlässigt werden können. Es konnte gezeigt werden, daß bei Schüttelzeiten von 10—40 min die Menge an gelösten Silberthiocyanat konstant bleibt, bei längeren Reaktionszeiten nimmt die Thiocyanatkonzentration infolge einer Silbersulfidbildung zu. Bei niedrigen Ionenstärken ist das Verhältnis zwischen zugegebenem Thiosulfat und gelöstem Silberthiocyanat für die Konzentration $c_{S_2O_3} > 2 \cdot 10^{-4}$ linear, während bei niedrigeren

Thiosulfatkonzentrationen ein nichtlineares Verhältnis gültig ist. Eine Zugabe von 0,1 n schwefliger Säure erhöht die Löslichkeit des Silberthiocyanates nicht. Bei I = 4 war das Verhältnis von Zugabe Thiosulfat zu gelöstem Silberthiocyanat linear für das ganze untersuchte Konzentrationsgebiet ($c_{S_2O_3} < 5 \cdot 10^{-4}$). Es konnte festgestellt werden, daß bei dieser Ionenstärke eine Zugabe von schwefliger Säure die Löslichkeit des Silberthiocyanates vermindert. Es gelang, diese Verminderung durch Zugabe von Formaldehyd im Überschuß fast vollständig aufzuheben. Die Anwendung von Silberazid an Stelle von Silberthiocyanat zur Bestimmung von Thiosulfat in gefärbten Lösungen wurde ebenfalls untersucht.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 1730—1745 (1958). Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg (Schweden). R. Wotschke

Die Sulfatbestimmung in Anwesenheit von Chrom(III)-ionen gelingt nach R. Kling[1], wenn man mit Bariumchloridlösung bei Anwesenheit von Natriumrhodizonat als Indicator titriert und Chrom(VI)-ionen vor Ausführung der Titration reduziert, um die Ausfällung von Bariumchromat zu vermeiden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 817—820 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. Anorg. Chem., Gliwice (Gleiwitz), Polen. Klaus Brodersen

Die selektive Abtrennung von Eisen gelingt nach H. Specker[1] vorteilhaft durch Lösungsmittelextraktion. Mit höheren Ketonen und Estern organischer und anorganischer Säuren z. B. Phosphorsäureestern können Eisen(III)-ionen aus salzsauren wäßrigen Lösungen mit sehr hohen Verteilungskoeffizienten extrahiert werden. Allerdings nimmt mit hohen Verteilungskoeffizienten die Selektivität ab. Die Möglichkeiten zur Verbesserung der Selektivität werden eingehend diskutiert, wie z. B. die Maskierung von anderen Kationen durch Komplexbildner, Änderung des Lösungsmitteltypes, Mischlösungsmittel, Einführung anderer Komplexliganden und Reduktions- und Oxydationsvorgänge. In dem System wäßriger 7 n Lithiumchloridlösung-Isobutylmethylketon[2] können mehr als 25 Elemente von Eisen abgetrennt werden; das Eisen wird zu mehr als 99,9% extrahiert. Die bis heute bekannten Verfahren zur Eisenabtrennung mit spezifischen Ionenaustauschern arbeiten nur bei verhältnismäßig hohen p_H-Werten; sie haben für die analytische Praxis noch keine Bedeutung erlangt.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 467—470 (1958). Inst. Spektrochemie u. angew. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck. — [2] Doll, W., u. H. Specker: diese Z. **161**, 354 (1958). H. Specker

Eisen und Aluminium. Von Z. Łada und J. Pacewska-Szleмińska[1] wurden die Bedingungen bei der Eisen- und Aluminiumbestimmung untersucht. Geprüft wurde die Titration mit ÄDTA in Lösungen, welche Eisen, Aluminium, Schwefelsäure und Ammoniumionen enthielten. Folgende Untersuchungsmethoden wurden bearbeitet: 1. Indirekte Bestimmung von Eisen und Aluminium durch Titration des ÄDTA-Überschusses mit einer Zinksalzlösung und Eriochromschwarz T als Indicator. 2. Indirekte Eisenbestimmung in Gegenwart von Aluminium wie unter 1., wobei aber das Aluminium vorher mit NH_4F maskiert wurde. 3. Direkte Eisentitration in Gegenwart von Aluminium mit Salicylsäure als Indicator. 4. Direkte Eisentitration in Gegenwart von Aluminium mit Brenzcatechinviolett als Indicator. 5. Direkte Eisen- und Aluminiumbestimmung durch Titration eines ÄDTA-Überschusses mit Kupfersalzlösung und Brenzcatechinviolett als Indicator. 6. Direkte Bestimmung des Eisens in Gegenwart von Aluminium wie unter 5., wobei jedoch das Aluminium vorher mit NH_4F maskiert wurde. — Als beste Bestimmungsmethoden wurden die

unter 2. und 5. angeführten erkannt. Die ausführliche Arbeitsweise wird angegeben, sie erlaubt die einfache und schnelle Bestimmung von Eisen und Aluminium in den Verhältnissen Fe:Al von 1:16—10:1 in Gegenwart wechselnder Mengen von Ammonium- und Sulfationen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 955—962 [Polnisch] 1958. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. allg. Chem. Warschau (Polen). R. Wotschke

Über die Trennung des Eisens von den Seltenen Erden mit Hilfe von Ionenaustauschern berichten J. H. Křepelka, K. Vetejška und J. Mazáček[1]. Die maßanalytische Bestimmung von Eisen neben den Seltenen Erden, stößt auf methodische Schwierigkeiten, so daß eine Abtrennung des Eisens günstig ist. Der stark basische Ionenaustauscher OAL, mit quaternär gebundenem Stickstoff, hält bei einer Salzsäurekonzentration von 0,1 n—9 n die Seltenen Erden nicht zurück. Nur Eisen und Zirkonium werden als Chlorokomplexe gebunden. Nach der Elution mit Wasser kann Eisen in der üblichen Weise maßanalytisch bestimmt werden. Zirkonium stört nicht. — *Zur Analyse von Monazitkonzentraten* wird das Mineral mit Natriumperoxyd im Schmelzfluß aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen. Der Hydroxydniederschlag wird mit heißem Wasser phosphatfrei gewaschen und dann in Salpetersäure gelöst. Ein aliquoter Teil der Lösung wird zur Eisenbestimmung entnommen und in der Hitze mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und in konz. Salzsäure gelöst. Das Eisen wird dann in der OAL-Austauschersäule gebunden. Das Harz ist vorher mit 8 n Salzsäure gewaschen worden. Nachdem die Seltenen Erden und Thorium durchgelaufen sind (Prüfung mit Alizarin!) wird Eisen mit Wasser eluiert und maßanalytisch bestimmt. Das Verfahren kann auch zur Untersuchung des *Cermischmetalls* herangezogen werden. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 198—202 (1959). Inst. Erzforsch., Prag (ČSR). H. Zimmer

Zum qualitativen Nachweis von Eisen und Vanadium mit Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N′-tetraessigsäure gibt man nach F. Bermejo-Martínez und M. Paz Castro[1] zu der zu untersuchenden, schwach sauren Lösung einige Tropfen der 5%igen Lösung des Na-Salzes der Säure. In Gegenwart von Fe^{III} tritt eine gelbe Färbung auf. Dann versetzt man mit F^- in ausreichender Menge um Fe und Ti zu maskieren und gibt noch einige Tropfen Wasserstoffperoxydlösung zu. Bei Gegenwart von Vanadium tritt eine gelborange Färbung auf. Der Fluoridzusatz vermindert nicht die Genauigkeit der Reaktion. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,18 μg/ml und 0,61 μg/ml für Fe und V.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 157—159 (1958). Ciencias, Fac. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Zur Kobaltbestimmung verwenden F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza[1] die *1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure*. — *Ausführung*. In 25 ml-Meßkölbchen gibt man die Co^{II}-Lösung, 2 ml 5%ige, wäßrige Dinatriumsalzlösung des Reagenses, 5 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung und 2 ml 2,5%iges Ammoniak. Man erwärmt 5 min, läßt abkühlen, füllt mit dest. Wasser auf 25 ml auf und mißt die Extinktion im Spekker-Absorptiometer mit Ilford-Filter Nr. 604 oder im Beckman-Spektrophotometer bei 504 mμ. Der Blindwert wird mit dest. Wasser durchgeführt. Im Bereich von 2—125 μg/ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. Der p_H-Wert sollte zwischen 7,5 und 9,5 liegen. Ein Überschuß an Reagens stört die Bestimmung nicht.

Die entstehende Farblösung ist (über 10) Stunden lang stabil. Beleganalysen sind nicht angegeben.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 160—164 u. 169 (1958). Fac. Ciencias, Santiago de Compostela (Spanien). IRMGARD PFITZER

Isomere cis-trans-Komplexverbindungen von Kobalt, Chrom und Platin lassen sich, wie G. STEFANOVIĆ und T. JANJIĆ[1] mitteilen, durch Papierchromatographie auftrennen, wenn man Aceton-Wasser-Mineralsäure als mobile Phase benützt. Die R_f-Werte der cis-Verbindungen liegen höher als die der trans-Verbindungen. — *Arbeitsweise.* Von einer frisch bereiteten 0,05—0,1 m wäßrigen Lösung der Probe werden 3 μl auf Whatman Nr. 1 aufgebracht und nach der aufsteigenden Methode mit Aceton-Wasser-Mineralsäure entwickelt. Beispielsweise kann ein Gemisch von 70 ml Aceton + 20 ml Wasser + 10 ml Salzsäure (D 1,19) verwendet werden. Andere, im Original angegebene Gemische enthalten außer Aceton und Wasser wechselnde Mengen Salz- oder Salpetersäure oder auch Kaliumjodid. Der Nachweis der Kobaltkomplexverbindungen erfolgt durch Eintauchen der Streifen in 2 n Ammoniumsulfidlösung. Rhodanidhaltige Verbindungen werden mit 2 n Eisen(III)-chloridlösung nachgewiesen. Streifen mit platinhaltigen Komplexen werden in eine 4 n Lösung von Natriumformiat getaucht und auf 120°C erhitzt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 488—492 (1958). Fac. Sci., Belgrad (Jugoslawien). G. KAINZ

Palladium. N. K. PŠENICYN und O. M. IVONINA[1] beschreiben UV-spektrophotometrische Bestimmungsverfahren für Palladium, die auf der Messung der Lichtabsorption des mit *Nioxim* (1,2-Cyclohexandiondioxim) und *α-Benzyldioxim* gebildeten Komplexe beruhen. Die Extinktionsmaxima der Lösungen der Komplexe in Chloroform liegen im UV-Bereich während die Chloroformlösungen der Reagentien selbst in diesem Bereich nur wenig absorbieren. Die Chloroformlösungen der Palladiumdioximate folgen dem Beer-Lambertschen Gesetz im Bereich 0—100 μg Pd/25 ml für das Nioximat und 0—250 μg Pd/25 ml für das Benzyldioximat. Die molaren Extinktionskoeffizienten betragen 13500 für das Nioximat und 19000 für das α-Benzyldioximat. Die maximale optische Dichte wird beim Verhältnis Pd:R = 1:2 erreicht, was für die Existenz der Verbindungen $Pd(C_6H_9N_2O_2)_2$ bzw. $Pd(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2$ spricht. Der relative Fehler liegt zwischen $\pm$ 1 und $\pm$ 2%. Pt^{IV}, Rh^{III} und Ir^{IV} stören die Bestimmung nicht. Sind Ni, Cu oder Pb in 100fachem Überschuß anwesend, liegt der relative Fehler noch immer unter 5%. Eisen kann durch Zusatz von ÄDTA unschädlich gemacht werden. — *Ausführung.* Man mischt die Palladium(II)-chloridlösung, die bei der Bestimmung mit Nioxim(I) 25—250 μg Pd, bei der Bestimmung mit α-Benzyldioxim(II) 10—100 μg Pd enthalten soll, mit 5—7 ml Acetatpuffer von p_H 1,0 (bei I) bzw. p_H 2,0 (bei II), gibt 1,0 ml 0,08%ige wäßrige I-Lösung bzw. 2,5 ml 0,02%ige alkoholische II-Lösung zu und läßt mit I 10—15 min, mit II 1 Std stehen. Dann schüttelt man nacheinander mit 7 und 5 ml Chloroform aus, füllt die vereinigten Extrakte in 25 ml-Meßkolben mit Chloroform zur Marke auf und mißt bei der Bestimmung mit I bei 280 mμ, mit II bei 323—325 mμ. Ausgewertet wird an Hand von gleichartig behandelten Standardlösungen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1185—1189 (1958) [Russisch]. Kurnakov-Inst. allgem. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR. O. GAUTSCH

A. K. MAJUMDAR und M. M. CHAKRABARTTY bestimmen Palladium spektralphotometrisch mit Hilfe des Reagenses *Bismuthiol II*. Dieses Reagens bildet mit Palladium einen Komplex der Formel $Pd(C_8H_5N_2S_3)_2$, die Dissoziationskonstante

beträgt $2{,}8 \cdot 10^{-12}$ bei 25° C. Der Komplex bildet sich sofort und ist innerhalb des p_H-Bereiches 3—10 24 Std stabil. Reagensüberschuß sowie eine große Anzahl Fremdionen sind ohne Einfluß. Folgende Ionen stören: Platin, Gold, Kupfer, Chrom, Eisen, Quecksilber, Silber, Thallium, Uran, Vanadat und Cyanid. ÄDTA stört nicht. — *Arbeitsweise.* Der p_H-Wert eines aliquoten Teiles der Pd-Lösung, enthaltend 0,4—8,0 μg Pd, wird auf einen beliebigen Wert zwischen 3 und 10 mit Salzsäure oder Ammoniak eingestellt. Dann werden der Reihe nach 4 ml Reagenslösung (0.25%ige wäßrige Lösung des Kaliumsalzes von Bismuthiol II, FP 248° C) und 2,5 ml Methylcellosolve zugesetzt, und die Lösung wird mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Gemessen wird die optische Dichte bei 410—430 mμ gegen einen Blindansatz. Die optische Dichte für 4 μg Pd/ml beträgt 0,374 und 0,317 bei 410 bzw. 420 mμ. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,06 μg Pd/cm² (praktisch) oder 0,01 μg und 0,012 μg Pd/cm² bei 410 bzw. 420 mμ. — In einer Tabelle werden die maximalen noch nicht störenden Mengen von Fremdionen mitgeteilt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 482—487 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). R. Fresenius

---

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über den neueren Stand der organischen Mikroanalyse unterhalb des Milligrammbereiches berichtet W. J. Kirsten[1] in einer kritischen Übersicht. Die Bestimmungen folgender Elemente bzw. funktioneller Gruppen werden vom Verf. an Hand von 121 Literaturzitaten und 12 Abbildungen behandelt: *Kohlenstoff, Wasserstoff* und *Stickstoff* (Simultan- und Einzelbestimmungen), *Sauerstoff, Schwefel, Halogen, Phosphor, Säure-, Ester-, Alkoxyl-, Amino-, Carbonyl-, C-Methyl-, N-Methyl* und *Sulfhydroxylgruppen* sowie *Doppelbindungen.* Die meisten Verfahren konnten durch Heranziehung von physikalischen Methoden (hauptsächlich Spektrophotometrie und Massenspektrometrie) sowie durch Verfeinerung der maßanalytischen, gasvolumetrischen und manometrischen Meßtechnik erheblich gegenüber den klassischen Preglschen Verfahren verbessert werden.

[1] Microchemic. J. **2**, 179—204 (1958). Univ. Uppsala (Schweden). H. Garschagen

Halogenierungsreaktionen mit Interhalogenverbindungen. E. Schulek und K. Burger[1] untersuchen die Wirkung von *Jodmonobromid* und *Brommonochlorid* auf verschiedene organische Verbindungen *(Antipyrin, Phenol, p-Nitrophenol).* Bei der Reaktion mit Jodmonobromid erhält man sowohl Jod- als auch Bromderivate, während Brommonochlorid in wäßriger Lösung nur bromierend wirkt. Die Reaktionsmechanismen, die F. W. Bennett und A. G. Sharpe[2] für die Wirkungsweise von Interhalogenverbindungen angegeben haben, werden diskutiert, und ihre Gültigkeit wird bestätigt.

[1] Talanta (London) **1**, 147—152 (1958). L. Eötvös Univ., Budapest (Ungarn). — [2] J. chem. Soc. (London) **1953**, 713. — Siehe auch Sharpe, A. G.: J. chem. Soc. (London) **1953**, 3713. Margot Zimmermann

E. Schulek und K. Burger[1] schlagen in einer weiteren Mitteilung die *Verwendung von Brommonochloridlösung für Bromierungen und als Maßlösung* vor. Zu diesem Zwecke geben sie ein Verfahren zur Herstellung einer titerbeständigen

Lösung stöchiometrischer Zusammensetzung an. In stark salzsaurer Lösung reagieren Bromat und Bromid im Molverhältnis 1:2 quantitativ miteinander zu Brommonochlorid: $KBrO_3 + 2\,KBr + 6\,HCl \rightarrow 3\,BrCl + 3\,KCl + 3\,H_2O$. Ein Überschuß an Bromat und freies Chlor sind in einer solchen Lösung nicht vorhanden. Verfahren zur Prüfung sind im Original angegeben. — *Bereitung der Lösung.* Man löst 2,7835 g Kaliumbromat p. a. und 3,9670 g Kaliumbromid in einem 1000 ml-Meßkolben in 400—500 ml Wasser, gießt 365 ml 20%ige Salzsäure ein, wartet, bis die Lösung sich gelb färbt, und füllt dann auf. Diese Lösung soll in einer völlig gefüllten Flasche mit Ausschluß von Sonnenlicht aufbewahrt werden und ist dann für etwa 3 Monate innerhalb von 3—5% titerbeständig. Als Vorratslösung stellt man sich zweckmäßig eine Lösung aus den angegebenen Mengen Bromat und Bromid in 250 ml Wasser her, von der zum Gebrauch jeweils 25 ml mit 36,5 ml 20%iger Salzsäure versetzt und auf 100 ml verdünnt werden. — Der Titer der Lösung wird jodometrisch oder gegen Hydrazinsulfat bestimmt.

[1] Talanta (London) **1**, 219—223 (1958). MARGOT ZIMMERMANN

In einer 3. Mitteilung beschreiben E. SCHULEK und K. BURGER[1] die *Bromierung von Phenolen mit Brommonochloridlösung* und die quantitative Bestimmung auf dieser Grundlage. Der Anwendungsbereich der Brommonochloridlösung ist nicht größer als bei anderen Bromierungsmitteln. Vielmehr liegt der Vorteil dieser Bromierungsmethode in den guten Ausbeuten und den kurzen Bromierungszeiten. Die Reaktion ist bei *Phenol, p-Hydroxybenzoesäure, m-Nitrophenol* und *m-Kresol* in 1 min beendet, bei *o- und p-Nitrophenol* in $^1/_2$ min, bei *Salicylsäure* in 2 min und bei *p-Kresol* in 3 min, während nach der Methode von W. F. KOPPESCHAAR[2] bis zu 60 min gebraucht werden. o-Kresol verbraucht keine stöchiometrischen Mengen Brommonochloridlösung und kann nicht bestimmt werden. — *Ausführung der Bestimmung.* 5—10 ml einer etwa 0,1 n Lösung der zu bestimmenden Verbindung in Wasser (gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Natronlauge) werden in einem 300 ml-Buchböck-Bromierungskolben auf 80—100 ml verdünnt. Dann fügt man Brommonochloridlösung[2] im Überschuß dazu und läßt 10 ml 20%ige Salzsäure einfließen. Nach der oben angegebenen Zeit ist die Reaktion beendet, man gibt Kaliumjodid zur Mischung, läßt 3—5 min stehen und titriert das freigemachte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. 1 ml Brommonochloridlösung entspricht 1,567 mg *Phenol*, 2,301 mg *p-Hydroxybenzoesäure*, 2,301 mg *Salicylsäure*, 2,702 mg *p-Kresol*, 3,478 mg *o-Nitrophenol*, 3,478 mg *p-Nitrophenol*, 1,801 mg *m-Kresol* und 2,318 mg *m-Nitrophenol*. — Beleganalysen sind im Original angegeben.

[1] Talanta (London) **1**, 224—237 (1958). — [2] Diese Z. **15**, 233 (1876).
MARGOT ZIMMERMANN

Die papierchromatographische Bestimmung von Verbindungen, die Thiolgruppen (SH-) enthalten, beschreibt S. P. SPRAGG[1]. Durch Verreiben mit Quecksilberchlorid wird die Oxydationsempfindlichkeit der Verbindungen infolge Komplexbildung herabgesetzt. Zugleich ist die Bestimmung der Flecken auf dem Papier durch die Reaktion des Quecksilbers mit Dithizon sehr einfach. — *Arbeitsweise.* 2—3 g Pflanzenmaterial werden bei Zimmertemperatur mit 10—20 ml Quecksilberchloridlösung (0,1% $HgCl_2$ in 40%igem Äthanol mit 0,2 m Acetatpuffer auf p_H 4,0 gepuffert) verrieben. Der unlösliche Rest wird durch Zentrifugieren entfernt und die Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in möglichst wenig 40%igem Äthanol gelöst. Das Chromatographieren geschieht absteigend mit Hilfe von Whatman Nr. 4-Papier. Die Entwicklung dauert mit dem Lösungsmittelgemisch tert. Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:1, Vol./Vol.) 18 Std

bei 25° C. Durch Besprühen mit einer Dithizonlösung (0,03% in 0,1 n Ammoniak) und anschließendem leichten Erwärmen erscheinen die Flecken der organischen Quecksilberverbindungen nach dem Trocknen lachsfarben. Diese Farbe ist am Tageslicht nur 1—2 Tage stabil, im Dunklen hält sie sich jedoch bis zu 3 Monaten. Auf diese Weise waren 10 μg Glutathion zu bestimmen.

[1] Nature (London) **182**, 1314—1315 (1958). Nat. Vegetable Res. Station, Wellenbourne, Warwick (England). D. JENTZSCH

Nachweis kleiner Aminmengen. J. MŁODECKA und A. HOJNACKA[1] haben die Empfindlichkeit des Aminnachweises nach FEIGL[2] durch eine kleine apparative Verbesserung so weit gesteigert, daß 0,5—1 μg Aminstickstoff in 1 ml Lösung festgestellt werden können. — *Ausführung.* In das Probierglas *C* (45 × 7 mm) aus schwer schmelzbarem Glas (Abb. 1) wird 1ml der zu untersuchenden Methanol- oder Benzollösung des Amins eingebracht, mit 1 Tr. Salzsäure angesäuert und in einem Trockenschrank bei 30° C bis zur Trockne abgedampft. Den Rückstand mischt man mit einer kleinen Menge von frisch ausgeglühtem CaO, legt auf das offene Ende des Probierglases ein Blättchen *B* des mit dem Reagens angefeuchteten Filtrierpapiers, setzt das gut passende Doppelrohr *A* auf und erwärmt den Boden des Probierglases allmählich bis zur Rotglut. In Anwesenheit von Amin entsteht auf dem Papier ein grauer bis schwarzer Fleck, der nach Zutropfen von Benzidinlösung (in Essigsäure) eine hell- bis dunkelblaue Färbung annimmt. — *Reagens.* Man löst 2,87 g Mangannitrat und 3,35 g Silbernitrat in Wasser zu einem Volumen von 100 ml, neutralisiert mit 2 n Natronlauge bis zur Bildung eines schwarzen Niederschlages, filtriert und bewahrt das fertige Agens in einer braunen Flasche auf.

Abb. 1. Vorrichtung zum Nachweis kleiner Aminmengen nach MŁODECKA und HOJNACKA

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 193—194 (1957) [Polnisch]. Inst. allg. Chem., Warschau (Polen). — [2] FEIGL, F.: Qualitative Analysis by Spot-Tests, New York, 1954. M. HŘIVNÁČ

Die papierchromatographische Trennung von Alkyl- und Arylbleichloriden und -nitraten sowie von Alkyl- und Arylzinnchloriden ist Gegenstand einer Untersuchung von R. BARBIERI, U. BELLUCO und G. TAGLIAVINI[1]. Sie geben folgende *Arbeitsweise* an: Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043a wird ohne Vorbehandlung in 4 cm breiten und 60 cm langen Streifen benutzt, auf die man 4—8 μl der Lösungen der metallorganischen Verbindungen [in Äthanol, Aceton + Salzsäure, Wasser (auch mit Salzsäurezusatz) sowie Chloroform] aufträgt, entsprechend einer Menge von 40—80 μg. Zur Entwicklung der Chromatogramme erwiesen sich als vorteilhaft: a) n-Butanol, mit n Salzsäure gesättigt, b) n-Butanol mit 2 n Salzsäure gesättigt sowie c) wassergesättigtes Acetylaceton-Aceton-Salzsäure (D. 1,18) (75:25:0,5 Vol.). Nach 12 Std langer Sättigung der Papierstreifen mit den Lösungsmitteldämpfen wird absteigend chromatographiert, wobei sich die Lösungsmittelfront bei Verwendung des Systems a) oder b) etwa 40 cm weit binnen etwa 30 Std, im Falle des Systems c) 30 cm binnen 2 Std bewegt. Die Bleiverbindungen chromatographiert man bei 20—22° C, die Zinnverbindungen bei 28—30° C. Für Vorversuche und zur Schnellanalyse sehr verdünnter Lösungen eignet sich auch das einfache aufsteigende Chromatographierverfahren nach L. B. ROCKLAND und M. S. DUNN[2]. Die Laufstrecke beträgt etwa 10 cm binnen 2 Std. Zum Sichtbarmachen der Flecken der Bleimethyl- und äthylverbindungen besprüht man zuerst die Streifen mit 6 n

Ammoniak zur Neutralisation der das Papier imprägnierenden Salzsäure. Dann erhitzt man die Chromatogramme im Trockenschrank auf 100° C 30 min lang, um die metallorganischen Verbindungen zu zersetzen, worauf man mit einer frisch bereiteten 1%igen Kaliumrhodizonatlösung[3] besprüht. Die Flecken treten in rotvioletter Färbung hervor. Bleichlorid besprüht man direkt. Die Äthylverbindungen des Zinns erfordern ebenfalls Vorbesprühen mit 6 n Ammoniak und Erhitzen auf 100° C. Die Verbindung $(C_2H_5)_3\,SnCl \cdot 2NH_3$ muß 10 Std auf 130° C erhitzt werden. Schließlich besprüht man mit einer 0,1%igen Lösung von Dithizon in Chloroform. Bei $SnCl_2$ genügt das Besprühen mit dem Reagens allein[3]. Die Arylderivate von Blei und Zinn unterwirft man zum Sichtbarmachen zunächst der Reaktion mit 2%iger Quecksilber(II)-chloridlösung, wobei sich die Umsetzungen, z. B. $Ar_4Me + HgCl_2 \rightarrow Ar_3MeCl + ArHgCl$ bzw. $ArMeCl_3 + HgCl_2 \rightarrow MeCl_4 + ArHgCl$, vollziehen[4]. Die Papierstreifen trocknet man im warmen Luftstrom und besprüht mit der 1%igen Kaliumrhodizonatlösung, wenn es sich um Bleiverbindungen handelt. Die Zinnverbindungen und in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid besprüht man hingegen mit einer 0,5%igen Oxinlösung in n Essigsäure, worauf man Ammoniakdämpfen aussetzt. Die Flecken der Zinnverbindungen sind (im UV) an der starken, gelben Fluorescenz erkennbar. Der Temperatureinfluß macht sich bei der Chromatogrammentwicklung von $PbCl_2$ und $SnCl_2$ bemerkbar. Z. B. beträgt der R_f-Wert von $SnCl_2$ [System a)] bei 20° C 0,60, bei 30° C jedoch 0,80. — Nachstehend sind die mit dem System a) erhaltenen R_f-Werte der untersuchten Verbindungen wiedergegeben: $PbCl_2$ 0,07, $Pb(NO_3)_2$ 0,11, $(C_2H_5)_2\,PbCl_2$ 0,91, $(C_2H_5)_3\,PbCl$ 0,98, $(C_2H_5)_2\,Pb(NO_3)_2$ 0,86, $(C_2H_5)_3\,PbNO_3$ 0,97, $(CH_3)_2\,PbCl_2$ 0,80, $(CH_3)_3\,PbCl$ 0,96, $(C_6H_5)_2\,PbCl_2$ 0,91 $(C_6H_5)_3PbCl$ 0,97 $Pb(C_6H_5)_4$ 0,00, $SnCl_2$ 0,80, $(C_2H_5)_2SnCl_2$ 0,92, $(C_2H_5)_3\,SnCl \cdot 2NH_3$ 0,76 $(C_6H_5)_2\,SnCl_2$ 0,98, $(C_6H_5)_3\,SnCl$ 0,98 und $Sn(C_6H_5)_4$ 0,00.

[1] Ann. Chimica **48**, 940—949 (1958). Univ. Padua (Italien). — [2] Science **109**, 539 (1949); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952). — [3] Burstall, F. H., G. R. Davies, R. P. Linstead u. R. A. Wells: J. chem. Soc. (London) **1950**, 516; vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53). — [4] Nesmejanow, A. N., u. J. A. Kozeschkow: Ber. dtsch. Chem. Ges. **67**, 317 (1934). H. Freytag

Zur Papierelektrophorese aliphatischer Aldehyde wählte H. Berbalk[1] die Überführung der Aldehyde in Hydroxamsäuren, die als schwache Säuren auch im alkalischen Bereich beständig sind, die außerdem als Eisen(III)-salze durch ihre violette Farbe leicht nachweisbar sind und die auch die Analyse der Aldehyde neben Ketonen zulassen. — *Arbeitsweise.* Die Aldehyde werden in wäßriger Lösung, erforderlichenfalls mit etwas Methanol, mit einem Körnchen reiner Benzolsulfhydroxamsäure, anschließend mit etwa 1 ml 2 n Natronlauge versetzt und kurz erwärmt. Diese Hydroxamatlösung wird auf den mit 0,1 n Natronlauge getränkten und abgewalzten Streifen aufgetragen und in der früher beschriebenen Apparatur[2] der Elektrophorese unterworfen (20 V/cm während 30 min). Der lufttrockene Streifen wird mit 1,5%iger, schwach salzsaurer Eisen(III)-chloridlösung besprüht. Die bei der Umsetzung gebildete Sulfinsäure liefert gelbe Flecken, die jedoch infolge der größeren Wanderweiten von den violetten deutlich getrennt sind. Die auf die Wanderweite von Formaldehyd bezogenen relativen Wanderweiten von 15 Aldehyden sind angegeben. Danach lassen sich auch n- und iso-Verbindungen noch trennen. Sofern aromatische Aldehyde Hydroxamate bilden, können auch diese nach dieser Methode getrennt werden.

[1] Mh. Chem. **89**, 536—539 (1958). Techn. Hochschule, Wien (Österreich). — [2] Berbalk, H., u. O. Schier: Mh. Chem. **86**, 146 (1955); vgl. diese Z. **148**, 302 (1955/56). K. Cruse

Eine unmittelbare jodometrische Methode zur Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd über die α-Hydroxysulfonate (Aldehydbbisulfite) geben E. Schulek und L. Maros[1] an. Die Aldehydlösung wird mit einer Natriumsulfitlösung versetzt, das überschüssige Sulfit mit Jod weggenommen, das Aldehydbisulfit mit Kaliumcyanid zersetzt und das dabei frei gewordene Sulfit mit Jod gemessen. — *Ausführung.* 10 ml einer Lösung mit 40—50 mg Formaldehyd, bzw. 20—25 mg Acetaldehyd, werden in einem Jodzahlkolben mit 3 ml 5%iger Natriumsulfitlösung vermischt, dann mit Essigsäure gegen Methylrot neutralisiert und mit 1 ml 10%iger Essigsäure angesäuert. Nach Zugabe von 5 ml Pentan zum Schutz gegen Luftsauerstoff wird 10 min (Formaldehyd) bzw. 20 min (Acetaldehyd) gewartet, dann werden 2 ml Essigsäure und 10 Tr. 1%ige Stärkelösung zugegeben und der Sulfitüberschuß wird erst mit 5%iger, dann mit 0,1 n Jodlösung bis zum Bestehenbleiben der blauen Jodstärke titriert. Die Lösung wird nun mit 3 ml 20%iger Natronlauge und 2 ml 20%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, nach 3 min mit Salzsäure neutralisiert, dann mit 1 ml 20%iger Salzsäure angesäuert und das durch Zersetzung des Aldehydbisulfits gebildete Sulfit wird mit 0,1 n Jodlösung titriert.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **17**, 369—375 (1958). Univ., Budapest (Ungarn).
J. Plank

Die Anwendung von Radioisotopen zur quantitativen Papierchromatographie von Fettsäuren beschreiben A. Z. Budzyński, Z. J. Zubrzycki und I. G. Campbell[1]. Bei der Papierchromatographie der Fettsäuren wird mit Papier Schl. & Sch. 598 L in Streifen von 15 mm Breite und 280 mm Länge gearbeitet. Als stationäre Phase dient Mepasin (ein Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe vom Siedebereich 180—190° C) und zwar in 20%iger Mischung mit peroxydfreiem Äther. 90%ige, vorher mit Mepasin gesättigte Essigsäure wird als bewegliche Phase bei dem absteigenden Verfahren benutzt. Die Fettsäuren werden in 2%iger Lösung in Äther aufgetragen. Die Laufzeit beträgt 18 Std. Bei Anwesenheit von *Öl-* und *Linolsäure* muß unter Stickstoff gearbeitet werden. Für die Bestimmung der Radioaktivität in den einzelnen Streifen ist ein besonderes Gerät entwickelt worden. Eine Möglichkeit zur radioaktiven Markierung der getrennten *ungesättigten Fettsäuren* besteht in der *Jodierung.* Dazu werden die vorher 1 Std bei 60° C unter Stickstoff getrockneten Streifen eingetaucht in 6,5 ml einer Lösung von etwa 5 μ C ^{131}J, das als trägerfreies NaJ zu 100 ml wäßriger Lösung gefügt wird, die 0,0022 m an NaJ und 0,0044 m an $NaJO_3$ ist. Die Lösung wird 0,025 m an Schwefelsäure gemacht. Das Chromatogramm verbleibt 150 min in dieser Lösung, wobei ein aus Paraffin gefertigtes Gefäß benützt wird, welches das Verdunsten von Jod verhindert. Auswaschen zur Entfernung überschüssigen Jods ist nicht erforderlich, da das freie Jod genügend rasch vom Papier verdunstet. Die von H. P. Kaufmann und J. Budwig[2] angegebene Technik wurde ebenfalls geprüft, doch sollen keine gut identifizierbaren Flecken zu erhalten gewesen sein. Nach den Untersuchungen der Verff. kann auch die Länge des Fleckens in Millimeter oder der Flächeninhalt des Fleckens als Maß für die Menge der Fettsäuren genommen werden. — Ungesättigte Fettsäuren werden bestimmt nach *Überführung in Metallseifen* mit den radioaktiven Kationen ^{90}Sr, ^{95}Zr ($\vdash$ ^{95}Nb), ^{144}Ce und ^{204}Tl. Am besten eignet sich hierfür ^{95}Zr($\vdash$ ^{95}Nb) und zwar sollen für eine Fettsäurekonzentration von 0—300 μg 3 μ C/ml ^{95}Zr als Nitrat zu einer 0,003 m Lösung von $Zr(NO_3)_4$ von p_H 3—4,5 gegeben werden. — Noch besser aber eignet sich eine Methode, bei der die hochunlöslichen Silberseifen in radioaktiv markierte Jodide übergeführt werden. Das Chromatogramm wird hierzu in eine 0,06 m Silberacetatlösung 15 min lang eingetaucht. Das überschüssige Silber wird entfernt durch dreimaliges Auswaschen der

Streifen (je 5 min lang) mit Wasser. Der Streifen wird sodann 15 min in eine 0,01 m Lösung von NaJ, die 4 μ C/ml ^{131}J enthält eingetaucht. Der Streifen wird dreimal je 5 min in Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur über Nacht im Dunkeln getrocknet. Linol- und Ölsäure geben keine unlöslichen Ag-Seifen.

[1] Nukleonika (Warszawa), Spec. Nr., **3**, 133—144 (1958). Akad. Wiss. Warschau (Polen). — [2] Fette u. Seifen **53**, 253 (1951); vgl. diese Z. **135**, 285 (1952). L. Acker

Zur Bestimmung von Methacrylsäureestern kann man nach K. L. Mallik und M. N. Das[1] die Umsetzung mit Quecksilberacetat anwenden, wenn man die langsame Reaktion dieser Äthylenderivate durch Hinzufügen von Salpetersäure oder besser Perchlorsäure katalytisch beschleunigt. — *Arbeitsweise.* Man läßt auf 5 ml etwa 0,1 m Esterlösung in Methanol 10 ml Quecksilberacetatreagens (0,1 m Hg^{II}-Acetat + 0,01 m Perchlorsäure in Methanol, stabilisiert mit etwas Eisessig) bei 45° C 30 min einwirken, fügt 0,2%ige Thymolblau-Indicatorlösung in Methanol und tropfenweise gesättigte Natriumchloridlösung in Äthylenglykol bis zum Umschlag nach Gelb hinzu und titriert mit 0,1 n Salzsäure in Butanol auf einen rosa Farbton. Daneben setzt man eine Bestimmung ohne Ester an. Die Differenz beider Titrationen entspricht dem Estergehalt.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 162. Jadavpur-Univ., Calcutta (Indien). F. Neumann

Phenole. *Ein neues Nachweisreagens auf Phenole für die Papierchromatographie,* welches charakterische Färbungen von guter Beständigkeit liefert, beschreibt F. Klinkhammer[1]. Das getrocknete Chromatogramm wird mit wäßriger Ammoniumvanadatlösung[2] besprüht, wobei sich schwach gelbe bis ockerfarbene Flecken ausbilden, die von der gelblichen Ammoniumvanadatlösung zum Teil überdeckt werden. Anschließend besprüht man die noch feuchten Papierchromatogramme mit einer alkoholischen, phosphorsauren p-Anisidinlösung (0,5 g p-Anisidin werden in 2 ml Phosphorsäure gelöst, mit abs. Alkohol auf 100 ml aufgefüllt und vom ausgefallenen Phosphat abfiltriert). Gleich nach diesem zweiten Besprühen erscheinen die orangegelben Flecken auf einem tiefroten Hintergrund. Beim Trocknen der Chromatogramme verblaßt der rote Anisidin-Vanadatkomplex, und die Flecke erscheinen in der für sie charakteristischen Farbe auf einem schwach rosa Hintergrund. Das Zerstören der roten Farbkomplexe wird durch Trocknen im Trockenschrank bei 80° C beschleunigt. Bisher wurden nach der angegebenen Methode in Pflanzenextrakten nachgewiesen: *Quercetin* (gelb), *Quercitrin* (braun), *Kaffeesäure* (rot), *Chlorogensäure* (rosa), *Ferulasäure* (graugrün), *D-Catechin* (graubraun) und *Phloroglucin* (blaugrün). Über die Anwendung des Nachweises zur Identifizierung weiterer phenolischer Substanzen soll noch berichtet werden.

[1] Naturwissenschaften **45**, 571 (1958). Fa. Schaper & Brümmer, Salzgitter-Ringelheim. — [2] Cramer, F.: Papierchromatographie. Verlag Chemie 1958.
H. Garschagen

D. B. Bruss und G. A. Harlow[1] untersuchen die *konduktometrischen Titrationskurven von Phenolen in nichtwäßrigen Lösungen (Benzol, Xylol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin, Aceton, und Methylisobutylketon)* mit Hilfe von Wechselstrom- und Gleichstrommethoden. *Phenole ohne sterische Hinderung* zeigen bei ihren Leitfähigkeitskurven Kurvenmittelpunktsmaxima, die durch die Bildung von Ionenpaaren zwischen dem Titrationsmittel-Kation und einem Säure-Anionkomplex (Wasserstoffbrücke) erklärt werden. Für die konduktometrischen Titrationen in Lösungsmitteln mittlerer DK benutzen Verff. eine Leeds & Northrup Leitfähigkeitsbrücke Modell 4866 bei 60 Hz. Bei inerten Lösungsmitteln wird eine Gleichstromanordnung angewendet, bei der eine Spannung von 1,5 V an die Zelle gelegt wird.

Die geringen Ströme, die im Stromkreis fließen, werden gemessen mit Hilfe des Spannungsabfalls an einer Reihe hochohmiger mit der Zelle in Serie geschalteter Widerstände. Spannungsabfall und Stromstärke werden mit einem Vibrating reed electrometer (Applied Physics Corp.) Modell 31 gemessen. Als Titrationsmittel in Lösungsmitteln mittlerer DK dienen 0,1 n Natriumaminoäthylatlösung (2,3g Na + 50 ml Äthanolamin unter N_2 reagieren lassen, mit Pyridin auf 1 l bringen), 0,1 n Natriumäthylatlösung (2,3 g Na + 500 ml Äthanol unter N_2 reagieren lassen, mit Pyridin auf 1 l bringen), 0,1 n Natriumisopropylatlösung (entsprechend), und alkohol. 0,1 n Kalilauge. Für inerte Lösungsmittel (Benzol, Xylol, Toluol) hat sich nur 0,1 bzw. 1,0 n Tetra-n-butylammoniumhydroxydlösung in Isopropanol[2] bewährt. *Phenole mit sterischer Hinderung* zeigen kein Maximum.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1836—1839 (1958). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). — [2] Harlow, G. A., u. D. B. Bruss: Analyt. Chemistry **30**, 1833 (1958); vgl. das folgende Referat. R. Fresenius

Zur potentiometrischen Titration von Phenolen und Carboxylsäuren in nichtwäßrigen, inerten Lösungsmitteln wie *Benzol, Benzin, Toluol* und *Dioxan* verwenden G. A. Harlow und D. B. Bruss[1] Lösungen von *Tetra-n-butylammoniumhydroxyd* als Base. Die Herstellung des 0,2 n Reagenses in Isopropanol erfolgt nach einem Ionenaustauschverfahren[2]. Konzentriertere Lösungen werden durch Einengen bei Zimmertemperatur oder nach folgendem Verfahren hergestellt: Berechnete Mengen Tetra-n-butylammoniumjodid, Silberoxyd und Isopropylalkohol werden in einer verschlossenen Flasche 4 Std geschüttelt. Das Reagens wird unter Stickstoff dekantiert und im Kühlschrank aufbewahrt. Während sich die üblichen p_H-Meter mit Eingangsstromstärken von 10^{-10} bis 10^{-12} Amp. für Messungen in so hochohmigen Lösungsmitteln nicht eignen, erweist sich ein Instrument vom „dynamic capacitor"-Typ als geeignet. Verff. verwenden das „Carey-(Applied Physics Corp.) Modell 31 Vibrating Reed Electrometer". Als Elektroden dienen eine Beckman-Glaselektrode und eine Standard-Kalomelelektrode, bei der die gesätt. Kaliumchloridlösung (Brücke) durch eine 1 n Lösung von Tetra-n-butylammoniumchlorid ersetzt ist. Die Titrationen werden in 100 ml Lösungsmittel (Wassergehalt etwa 0,02%) ausgeführt. Das Volumen an Reagens wird so klein wie möglich gehalten, um nur wenig Isopropylalkohol zuzuführen (etwa 0,1% am Endpunkt). Die Einstellung konstanter Werte erfolgt mitunter erst nach dem ersten Reagenszusatz (0,02 ml) und dann oft erst nach einigen Minuten. Es werden mehrere erhaltene Titrationskurven gezeigt und gedeutet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1833—1836 (1958). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). — [2] Harlow, G. A., C. M. Noble u. G. E. A. Wyld: Analyt. Chemistry **28**, 787 (1956); vgl. diese Z. **155**, 280 (1957). R. Fresenius

Über die maßanalytische Bestimmung von Anilin- und Pyridin-Abkömmlingen, wie auch von p-Aminobenzoesäureestern in *wasserfreien Lösungen mit* dem *salzsauren Komplex von Chloraluminiumisopropylat*[1] berichten G. Tokár und I. Simonyi[2]. Vorbedingung ist die Löslichkeit der Base in Chloroform, Benzol, Chlorbenzol oder Xylol, weil der salzsaure Komplex in anderen Lösungsmitteln wenig löslich ist und sich während der Titration ausscheiden kann. Wenn das gebildete Salz wenig löslich ist und pulverförmig ausfällt, ist die Bestimmung ausführbar, nicht aber wenn die Ausscheidung sulzig ist, da der Indicator dann adsorbiert wird und der Endpunkt nicht erkennbar ist. Aldehyd- und Ketongruppen stören, weil sie mit der Maßlösung reagieren, aromatische o-Hydroxysäureester bilden fluorescierende Chelate. Es können allgemein solche Basen bestimmt werden, deren Dissoziationskonstante in Wasser gemessen kleiner als 10^{-10} ist. Bei der Bestimmung

von Anilin ist Dimethylgelb der entsprechende Indicator, Äthylorange ist für die Bestimmung von *p-Anisidin, p-Phenetidin, 2,6-Diaminopyridin, p-Aminobenzoesäureester* und *Xylocain* geeignet. p-Chloranilin reagiert nicht mit der Maßlösung, daher kann daneben, falls dessen Menge 15% nicht überschreitet, p-Phenetidin bestimmt werden.

[1] Tokár, G., u. I. Simonyi: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 94 (1958); vgl. diese Z. **165**, 318 (1959). [2] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 379—382 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár, Budapest (Ungarn).

J. Plank

Aromatische Aldehyde lassen sich nach E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser[1] von *aromatischen Ketonen* unterscheiden, wenn man davon die Hydrazone herstellt und diese mit p-Nitrobenzoldiazoniumfluorborat umsetzt. Die Hydrazone von aromatischen Aldehyden geben bei diesem Test eine purpurne, blaue oder grüne Färbung, während sich die Hydrazone von Aralkyl-, Dialkyl- und Diarylketonen negativ verhalten (Gelbfärbung). Die optische Dichte von etwa 0,02 Mikromolen Hydrazon in 3 ml Lösung beträgt 0,1 in 1 cm-Zellen. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in kochender alkoholischer Lösung mit Phenyl- oder 2-Benzothiazylhydrazin umgesetzt. Das entstandene Hydrazon wird abgetrennt und in einigen Millilitern Methylcellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther) gelöst. Man fügt 0,1 ml einer frisch bereiteten 0,5%igen Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumfluorborat in Methylcellosolve sowie 0,2 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd hinzu, verdünnt mit Methylcellosolve auf 10 ml und notiert die Farbe. Dann bestimmt man das Absorptionsspektrum zwischen 400 und 700 mμ. Die Absorptionsmaxima und die Färbungen einiger Hydrazone sind im Original wiedergegeben.

[1] Chemist-Analyst **47**, 87—88 (1958). U. S. Dept. Health, Educat. & Welfare, Cincinnati, Ohio (USA).

G. Kainz

Methylencyclohexan und die drei isomeren Methylcyclohexene können nach S. Pinchas, J. Shabtai und E. Gil-Av[1] nebeneinander IR-spektroskopisch in Schwefelkohlenstoff bestimmt werden. Die Analyse ist besonders einfach, wenn nur die drei isomeren Methylderivate vorliegen. Für das 1-Methylcyclohexen wird die Schlüsselbande bei 918 cm^{-1}, für 3-Methylcyclohexen bei 700 cm^{-1} und für das 4-Methylderivat die Bande bei 885 cm^{-1} benutzt; diese einzelnen Schlüsselbanden werden gegenseitig nur geringfügig überlappt. Methylencyclohexan hat dagegen auch bei 889 cm^{-1} eine sehr starke Bande, die sich mit der Bande des 4-Methylcyclohexens überlagert. Das verhältnismäßig umständliche Simultangleichungssystem eines 4-Komponentensystems kann man aber dadurch umgehen, daß zuerst aus der Absorption bei 889 cm^{-1} unter Verwendung der Absorptivität für die reine Substanz die Konzentration des Methylencyclohexans und bei 918 cm^{-1} des 1-Methylcyclohexens bestimmt wird. Danach werden die Absorptionswerte dieser Isomeren bei 700 und 1045 cm^{-1} berechnet und zur Bestimmung der 3- und 4-Isomeren abgezogen. Mit den Werten für das 3- und das 4-Isomere und dem obigen annähernden Wert für das 1-Isomere wird nun für die endgültige Bestimmung der Konzentration des Methylencyclohexans in der Mischung die Absorption bei 889 cm^{-1} korrigiert. Schließlich korrigiert man auf gleiche Weise die Absorption bei 918 cm^{-1} für das 1-Isomere. Die mitgeteilten Ergebnisse sind befriedigend. Das Meßverfahren entspricht der üblichen IR-spektroskopischen Meßtechnik.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1863—1865 (1958). Weizmann Inst. Sci., Rehovoth (Israel).

H. Specker

Einen schnellen und empfindlichen Nachweis von Inosit und Inositdiphosphat auf Papierchromatogrammen haben Y. Nagai und Y. Kimura[1] ausgearbeitet. Man taucht das Chromatogramm in eine Mischung von konz. Salpetersäure und Äthanol (1 + 9 Vol.), läßt abtropfen und erwärmt 10 min auf 95° bis 100°C, wobei der *Inosit* zu Rhodizonsäure oxydiert wird. Um den Rest der Salpetersäure zu neutralisieren, hält man 1—2 sec in Ammoniakdampf. Hierauf taucht man in ein Gemisch von n-Butanol, Eisessig, 10%iger Bariumacetatlösung und Calciumchlorid (40 ml + 10 ml + 10 ml + 0,5 g), läßt wieder abtropfen und erwärmt 4—5 min auf 95° bis 100°C. Dabei entwickelt sich orangefarbenes Bariumrhodizonat auf weißem Grund. Auf diese Weise lassen sich aber nur Inositmengen von wenigstens 8 μg erkennen. Zur Verstärkung der Färbung besprüht man das Papier noch mit einer 5%igen Calciumchloridlösung in 50%igem Äthanol und erwärmt 2 min auf 95° bis 100°C, wobei sich das intensiv rosarote Calciumrhodizonat bildet, als welches noch 1 μg Inosit auf eindimensionalen und 5 μg auf Ringchromatogrammen nachweisbar sind. — Um *Inositdiphosphat* sichtbar zu machen, muß man vorher die Phosphorsäuregruppen abspalten, indem man das Papier mit 1 n Salzsäure besprüht und 4 min auf 95°C erwärmt. Da jedoch der Phosphorsäureester ziemlich beständig ist, bleibt seine Verseifung unvollständig und damit die Empfindlichkeit des Nachweises hinter der des freien Inosits erheblich zurück (auf eindimensionalen Chromatogrammen 40—50 μg, bezogen auf Inositgehalt). Durch Wiederholung der Hydrolyse läßt sich die Empfindlichkeit verbessern.

[1] Nature (London) **181**, 1730—1731 (1958). Univ. Tokyo (Japan).

F. Neumann

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur Bestimmung der Spurenelemente Kupfer, Kobalt, Nickel, Molybdän, Bor, Zink und Mangan in Getreide und Nahrungsmitteln benutzt W. D. Duffield[1] die Trennung mittels Papierchromatographie; *Zink*, *Mangan* und in Ausnahmefällen Molybdän werden nach bekannten Verfahren photometrisch bestimmt. Zur Tüpfelanalyse des *Bors* wird der trocken veraschte Rückstand der Probe vor der Behandlung mit Salzsäure im Tiegel mit 0,5 ml Wasser versetzt, nach 2 Std werden 0,02 ml des wäßrigen Auszuges auf Filtrierpapier gegeben und in bekannter Weise mit Curcuminreagens geprüft. Testproben mit bekannten Gehalten erlauben einen halbquantitativen Nachweis. Zur Bestimmung der anderen Elemente wird dann der Ascherückstand mit Salzsäure mehrfach abgeraucht, zur Trockne eingedampft und mit 0.5 ml halbkonzentrierter Salzsäure aufgenommen. Man nimmt von dieser Lösung für das Chromatogramm zur Bestimmung von *Kupfer*, *Kobalt* und *Nickel* 0,02 ml, trägt sie in üblicher Weise auf Whatmanpapier Nr. 1 auf und benutzt als Laufmittel ein Äthylmethylketon-konz. Salzsäure-Wassergemisch (15:3:2)[2]. Entwickelt wird mit Rubeanwasserstoffsäure, die Fleckengröße wird mit Testproben verglichen. Als Laufmittel für *Molybdän* dient eine mit 10%iger Salzsäure gesättigte n-Butanollösung. Unter diesen Bedingungen wird Molybdän auch bei 100fachem Überschuß von Eisen noch gut getrennt. Als Entwickler hat sich eine 1 n Natronlauge mit 0,1% Dithiol und 0,1% Thioglykolsäure sehr gut bewährt. Als Nachweisgrenze wird für Molybdän 0,5—5 μg angegeben; sie kann, indem man nach

dem Entwickeln den Papierstreifen in n-Butylacetat stellt und dadurch den runden Flecken in eine dünne konzentrierte Linie überführt, auf 0,005 μg verbessert werden. Die mitgeteilten Analysenergebnisse sind recht befriedigend.

[1] Analyst **83**, 503—508 (1958). Portland Place, London, (England). — [2] HUNT, E. C., A. A. NORTH u. R. A. WELLS: Analyst **80**, 172 (1955); vgl. diese Z. **151**, 59 (1956). H. SPECKER

Die Mikromethode zur Bestimmung der Weinsäure im Wein von G. GORBACH und W. VAUPOTITSCH[1] ist von W. DIEMAIR und G. WEINBERGER[2] einer Überprüfung unterzogen worden insbesondere daraufhin, ob sie geeignet ist, die amtliche Methode der Weinanalytik[3] zu ersetzen. Bei diesem Mikroverfahren fällt man aus 2 ml Wein in besonderen Mikrogeräten die Weinsäure als saures Kaliumsalz, trennt ab, wäscht aus und titriert das saure Salz nach Lösen und Zugabe von $CaCl_2$ und Jodid-Jodatlösung jodometrisch. Bei der Berechnung ist ein Korrekturwert in Abhängigkeit vom gefundenen Wert (aus einem Diagramm zu entnehmen) zu berücksichtigen. An Hand von Stammlösungen und Modellweinen wurden jedoch andere Korrekturwerte gefunden. Es wurde beobachtet, daß selbst bei weinsäurefreiem Modellwein und sogar bei dest. Wasser noch Jod ausfiel. Die Verff. kommen zu dem Ergebnis, daß bei niedrigen Weinsäuregehalten (< 100 mg/l) die Art des Auswaschens das Ergebnis sehr stark beeinflußt und daß die Werte mit fallender Konzentration immer ungenauer werden.

[1] Fette u. Seifen **58**, 865 (1956); vgl. diese Z. **156**, 364 (1957). — [2] Z. Lebensmittel.-Unters. u. -Forsch. **109**, 34—40 (1959). Univ. Frankfurt/M. — [3] Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. VII, S. 305. L. ACKER

Fette und Öle. *Eine verbesserte Methode zur Testung von Fetten und Ölen nach der Sauerstoff-Bombenmethode* schlagen B. N. STUCKEY, E. R. SHERWIN und F. D. HANNAH jr.[1] vor. Die Verff. zeigen, daß die Sauerstoffaufnahme unter Druck, die zur Beurteilung der Beständigkeit von Fetten und Ölen herangezogen wird, wesentlich beschleunigt wird, wenn man die Probe mit einem Dispersionsmittel versetzt. Dadurch wird auch ein schärferer Endpunkt des Testes erreicht. Bei pflanzlichen Ölen ist ein Zusatz nicht nötig, da diese ohnehin schnell Sauerstoff aufnehmen. — *Arbeitsweise.* Von *tierischen Fetten* (a) werden 6 g, von *pflanzlichen Fetten* (b) 15 g, von *Nahrungsmitteln, die tierische oder pflanzliche Öle enthalten* (c) werden 30 g in eine Bombe (vgl.[2]) eingewogen. Bei a) und c) wird poröse Cellulose als Dispersionsmittel zugesetzt. Bei a) wird sodann ein Sauerstoffdruck von 3,5 Atm., bei (b) und (c) ein Druck von 7 Atm. (bei pflanzlichem Öl 3,5 Atm.) angewendet. Die Bombe wird mit kochendem Wasser erhitzt. Die Druckänderungen werden durch ein Schreibgerät registriert. Der Endpunkt des Tests ist erreicht, wenn der Druckabfall geringer ist als 0,14 Atm. in 15 min.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 581—584 (1958). Eastman Chem. Prod., Inc., Kingsport, Tenn. (USA). — [2] A.S.T.M. Committe D-2, A.S.T.M. Standards on Petroleum Products and Lubricants, p. 254—257 (1955). G. KAINZ

Möglichkeiten zur Bestimmung hitzepolymerisierter Fette (die gesundheitlich nicht unbedenklich sind) *in Fettgemischen* untersuchen K. TÄUFEL, C. FRANZKE und H. HOPPE[1]. Die Jodzahl nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad stetig ab, kann aber nur bei Kenntnis des Ausgangsöles verwertet werden. Auch die Dichte, die Refraktion, die Molekulargewichtsbestimmung, die Viscosität und die UV-Spektren ändern sich mit dem Polymerisationsgrad, sind aber für sich als Nachweismethode ungeeignet. Als günstig erweist sich die *Löslichkeit in verschiedenen*

Lösungsmitteln. Dazu werden 2 ml Öl mit einer 25 ml-Meßpipette angesaugt und die Pipette unten mit einem Stopfen verschlossen. Von oben werden 18 ml Lösungsmittel zugegeben und dann kräftig geschüttelt. Zum Absetzen der unlöslichen Anteile läßt man 5 Std stehen. Am besten geeignet erweist sich Propanol gegenüber Aceton und Butanol. Wasser muß auch in Spuren vermieden werden. Durch Propanol werden die Monomeren von den Polymeren abgetrennt. Harnstoffadduktfällungen der Fettsäuren aus polymerisiertem Leinöl erweisen sich als zur Charakterisierung ungeeignet. Über 10% polymere Glyceride lassen sich papierchromatographisch gut nachweisen, wenn die in ätherischer Lösung aufgetragenen Produkte mit Methanol-Aceton (1:1) entwickelt werden. Dabei wird das nicht polymerisierte Öl ausgewaschen, während das Polymerisat am Startpunkt bleibt. Zur Sichtbarmachung dient eine wäßrige Rhodamin B-Nilblausulfatlösung. Ein eindeutiger Nachweis ist durch Molekulardestillation möglich, aber diese ist für die Praxis wegen der apparativen Voraussetzungen schwer realisierbar.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 245—252 (1958). Inst. Lebensmittelchemie u. -technol., Humboldt-Univ. Berlin. B. Rossmann

Über die Papierchromatographie von Sterinen aus Tier- und Pflanzenfetten berichten J. C. Riemersma und W. Stoutjesdijk[1]. Zur Prüfung von Lebensmittelfetten auf ihren Gehalt an tierischen bzw. pflanzlichen Bestandteilen wird ihr Gehalt an *Cholesterin* (I) bzw. *Sitosterin* (II) oder *Stigmasterin* (III) bestimmt. Um die interessierenden Sterine getrennt erfassen zu können, werden sie papierchromatographiert. Von mehreren verschiedenen Verfahren geben die Verff. dem von H. Sulser und O. Högl[2] den Vorzug. Man verseift das Fett, fällt die Sterine mit Digitonin, acetyliert mit Essigsäureanhydrid und bromiert die Acetate zu den Acetatbromiden. Diese chromatographiert man aufsteigend oder absteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 oder 2, das mit Paraffinum liquidum getränkt ist. Als mobile Phase dient 80%ige Essigsäure oder 96%iges Äthanol. Das Acetatbromid von I hat den größten R_f-Wert, das von II wandert nicht ganz so weit, III-Acetatbromid bleibt am Start. Zur Lokalisierung der Flecken dient Phosphormolybdänsäurereagens.

[1] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 115—120 (1958). Reichsunters.-Anst. Molkereiprodukte u. Nahrungsfette, Leiden (Holland). — [2] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 248 (1957). H. Pelzer

Zur Bestimmung des Wasserbindungsvermögens von Fleisch haben E. Gröschner, O. Hamann und M. Scharnbeck[1] die Preßdruckverfahren von R. Grau und R. Hamm[2] und von F. Niinivaara und M. Pohja[3] weiterentwickelt und eine besondere Apparatur konstruiert, welche die Messung von 8 Proben gleichzeitig erlaubt. An Stelle von Brät verwenden sie dünne Fleischscheibchen. Die Apparatur sowie die Arbeitsweise werden im einzelnen beschrieben. Die neue Methode bringt einen erheblichen Zeitgewinn.

[1] Nahrung **2**, 669—682 (1958). Forsch.-Inst. Kühl- u. Gefrierwirtschaft, Magdeburg. — [2] Fleischwirtschaft **8**, 733 (1956). — Hamm, R.: Fleischwirtschaft **6**, 396 (1954). — [3] Fleischwirtschaft **6**, 192 (1954). — Pohja, M., u. F. Niinivaara: Fleischwirtschaft **9**, 193 (1957). L. Acker

Vitamine. *Bei der Bestimmung von Thiamin mit 6-Aminothymol in alkalischer Lösung* scheint nach K. J. Hayden[1] die Sulfhydrylgruppe die für die Farbreaktion maßgebende Gruppe zu sein, wie weitere Untersuchungen an thiolgruppenhaltigen

Verbindungen (Thio-p-kresol, Thiosalicylsäure, Cystein, Thioglykolsäure) zeigen. Es muß danach angenommen werden, daß unter der Einwirkung von Alkali der Thiazolring des Thiaminmoleküls unter Bildung einer Sulfhydrylgruppe aufgesprengt wird und das so gebildete Thiol mit Aminothymol reagiert. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist für die Reaktion erforderlich. Über die Natur der entstehenden Verbindung werden Betrachtungen angestellt.

[1] Analyst **83**, 480—482 (1958). Novadel Ltd., St. Ann's Crescent, Wandsworth (England). L. Acker

Zur photometrischen Bestimmung von Vitamin D in Gegenwart von Vitamin A haben M. Schmall, B. Senkowski, R. Colarusso, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer[1] die Methoden von J. B. Wilkie, S. W. Jones und O. L. Kline[2] sowie von O. Wiss und U. Gloor[3] ausgewertet. Die letzte benutzt die Verteilungschromatographie an Polyäthylen. Die Verff. geben 4 verschiedene Methoden an je nach Art des zu untersuchenden Materials und der störenden Stoffe. Eine einfache, für trockene Vitamin A- und Vitamin D-Pulver geeignete Methode, die zur Trennung die Chromatographie an Florex XXS vorsieht, wird als Grundmethode bezeichnet. Nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wird die Petrolätherlösung der verseiften Probe und der Standardlösung (aus den Vitaminen D_2 und A) auf eine Säule aus Florex XXS gegeben. Man eluiert mit Benzol und bestimmt das Vitamin D mit Hilfe der $SbCl_3$-Reaktion. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Multivitaminpräparate machen dann Variationen notwendig. Manche Präparate erfordern eine Extraktion als Vorbehandlung. Bei der 3. Methode wird eine Säule aus Al_2O_3 noch vorgeschaltet. Bei der 4. Methode geht eine Verteilungschromatographie an einer Polyäthylensäule voraus, um eine bei gewissen Proben auftretende, das Vitamin D störende Bande auszuschalten. Dieses Verfahren wird angewendet, wenn das Verhältnis von Vitamin A zu Vitamin D wesentlich größer als 10:1 ist. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 839—844 (1958). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J. (USA). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 385 (1958); vgl. diese Z. **166**, 453 (1959). — [3] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **310**. 260 (1958). L. Acker

Die von E. N. Frankel, C. D. Evans und J. C. Cowan[1] angegebene Methode zur *Bestimmung von Tocopherol in oxydierten Fetten*, bei der man die Peroxyde durch eine Wärmebehandlung bei 210° C für 10—15 min im Vakuum zerstört, wird bei stark oxydierten Fetten nach den Erfahrungen von E. N. Frankel, P. M. Cooney, C. D. Evans und J. C. Cowan[2] durch das Auftreten reduzierender Substanzen bei dieser thermischen Behandlung gestört. Wie die Untersuchungen der Verff. zeigen, können diese Substanzen bei Peroxydzahlen bis 100 vernachlässigt werden. Bei darüber liegenden Peroxydzahlen empfiehlt sich eine chromatographische Entfernung der Peroxyde in folgender Weise: 1,0 g des oxydierten Öls wird in 10 ml bidest. Benzol gelöst und auf eine Säule von 20 mm Durchmesser gegeben, die 1 g Kieselsäure (Malinckrodt No. 2847, 100 mesh) enthält. Die Säule wird mit Benzol gewaschen, bis das Eluat 50 ml beträgt. Dabei werden 96 -97% der Tocopherole wiedergefunden. Bei den reduzierenden Verbindungen scheint es sich um polymere Substanzen zu handeln, die sich aus den Peroxyden während des Erhitzens bilden.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 544 (1957); vgl. diese Z. **163**, 225 (1958). — [2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 600 -602 (1958). U.S. Dept. Agric., Peoria, Ill. (USA). L. Acker

Das Verfahren zur Bestimmung von o-Oxydiphenyl in Apfelsinen von W. THODE[1] beruht auf der Umsetzung mit 4-Aminoantipyrin und Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischem Milieu zu einem roten Antipyrinfarbstoff mit einer maximalen Absorption bei 510 -520 mμ. Es sollen sich noch 20 mg in 1000 ml Destillat nachweisen lassen. — *Ausführung.* Fruchtschale und Fruchtinneres werden sorgfältig voneinander getrennt und im Fleischwolf, bzw. im Mischbecher einer Küchenmaschine (Fruchtinneres) zerkleinert. 200 g des zu untersuchenden Materials werden nach Zugabe von etwa 500 ml Wasser und 5 ml 25%iger Phosphorsäure mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wird in einem 2 l-Kolben, der bereits 150 ml Wasser enthält, aufgefangen; nach Vorliegen von 1 l Destillat wird dieses unter Nachspülen von Kühler und Kolben mit Cyclohexan dreimal mit je 50 ml Cyclohexan ausgeschüttelt (je 5 min). Die vereinigten Auszüge werden 10mal mit je 15 ml 0,1 n Natronlauge behandelt (je 3 min). Man sammelt die alkalischen Auszüge und füllt mit 0,1 n Natronlauge auf 150 ml auf. Davon werden 20 ml nach Zugabe von 3,15 ml 0,1 n Natronlauge mit 0,2 m Boratlösung auf 50 ml verdünnt (p_H 10,4) und mit 0,5 ml frisch bereiteter 2%iger, wäßriger 4-Aminoantipyrinlösung sowie 1,0 ml frisch bereiteter 2%iger, wäßriger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung gut vermischt. Die Farbtiefe wird nach 10 min gegen eine Blindlösung gemessen, die man durch Behandlung von 50 ml Borat-Natronlauge-Puffer von p_H 10,4 (463 ml 0,1 n Natronlauge mit 0,2 m Natriumboratlösung zu 1 l auffüllen) mit den gleichen Reagentien erhält (Zeiss Elko II, Filter S 53, 1 cm-Küvette). Die Zeitspanne zwischen dem Beginn der Ausschüttelung mit Natronlauge und der Messung soll nicht mehr als 1 Std betragen.

[1] Z. Lebensmittel.-Unters. u. -Forsch. **109**, 40—43 (1959). Bundesgesundheitsamt, Berlin-Dahlem. L. ACKER

---

4. Analyse von biologischem Material

Apparat zur Analyse von Respirationsgasen. F. STRUSS und T. QUASDORF[1] beschreiben einige Veränderungen an dem von T. M. CARPENTER und Mitarb.[2] entwickelten und von R. SCHIEMANN[3] modifizierten Gasanalysengerät. Die Änderungen beziehen sich auf die Einstellung des Quecksilberniveaus nach der Anordnung von A. KROGH[4] durch eine Wasserstrahlpumpe, den Einbau eines Absperrhahns eigener Konstruktion am unteren Ende der Meßbürette, den Ersatz der sonst üblichen alkalischen Pyrogallollösung durch eine Chromchloridlösung („RCh-O_2-Absorber") zur Absorption des Sauerstoffs, sowie den Einbau einer Toeplerschen Libelle als Differentialmanometer zum Einstellen der Druckgleichheit zwischen Meßbürette und Thermobarometer.

[1] Arch. Tierernähr. **8**, 433—446 (1958). Univ. Halle-Wittenberg. — [2] CARPENTER, T. M., R. C. LEE u. A. E. FINNERTY: Wiss. Arch. Landwirtsch. Abt. B, Bd. **4**, 1 (1930). — [3] SCHIEMANN, R.: Arch. Tierernähr. **7**, 98 (1957); vgl. diese Z. **161**, 319 (1958). — [4] Biochemic. J. **14**, 267 (1920). URSULA BAUMANN

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Evans Blau bei Hämolyse und Trübung beschreibt L. H. HAMILTON[1]. Die Bestimmung erfolgt beim Extinktionsmaximum (625 mμ). Der störende Einfluß von Hämoglobin und der durch Fette (Lipämie) verursachten Trübung kann durch Bestimmung der Extinktion bei 740 mμ ermittelt werden, wo Evans Blau nicht absorbiert. Die

Extinktion beider störenden Faktoren liegt bei 625 mμ um das 1,793fache ($\pm$ 0,100) höher als bei 740 mμ.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 762—767 (1958). Wood Veterans Admin. Hosp., and Marquette Univ. School Med., Wisconsin (USA). URSULA BAUMANN

Eine Methode zur Bestimmung des Blutvolumens mit Radioalbumin unter Ausschaltung technischer Fehler geben CH. J. HLAD jr. und R. TANZ[1] an. Nach eingehenden Untersuchungen entwickeln Verff. folgendes *Verfahren*: Mit ^{131}J markiertes menschliches Serumalbumin, höchstens 2 Wochen alt, wird unter sterilen Bedingungen mit 30 ml isotonischer Natriumchloridlösung auf eine Aktivität von 25 μC/ml verdünnt und mit 250 mg nicht markiertem menschlichem Serumalbumin versetzt. Die Lösungen hebt man bei 5° C auf. Der im Bett liegenden Versuchsperson infundiert man in die Cubitalvene isotonische Natriumchlorid- oder 5%ige Glucoselösung. Mittels einer Spritze gibt man durch eine dünne Nadel sehr genau 1—5 ml der radioaktiven Serumverdünnung in einen etwa zur Hälfte mit Leitungswasser gefüllten 2 l Meßkolben. Mit der gleichen Nadel injiziert man durch den oberhalb abgeklemmten Infundierschlauch genau die gleiche Menge (1—5 ml) der radioaktiven Verdünnung, löst die Klemme und infundiert noch 5 min. 15 min danach entnimmt man aus der anderen Cubitalvene etwa 10 ml Blut in ein heparinisiertes Röhrchen. 1 oder 2 ml Gesamtblut davon pipettiert man in ein Gläschen zur Bestimmung der Radioaktivität. Den Rest zentrifugiert man und verfährt mit 1 oder 2 ml Plasma genau so. Das Gleiche führt man mit 1 oder 2 ml des mit Leitungswasser auf 2 l aufgefüllten Ansatzes durch. Das Gesamtblut- oder Plasmavolumen V_u berechnet man nach der Formel $(V_s\, A_s/A_u) - V_s$. Darin ist V_s das bekannte Verdünnungsvolumen (2 l), A_s die Aktivität dieser Verdünnung, A_u die Aktivität des Gesamtblutes oder des Plasmas in dem Volumen V (1 oder 2 ml). Bei dieser neuen Formel ist zu beachten, daß V nicht als Faktor erscheint und wegen seiner Kleinheit gegenüber V_s vernachlässigt werden kann.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 289—298 (1958). General Rose Mem. Hosp. und Veterans Admin. Hosp., Denver, Colo. (USA). E. MÜLLER, Würzburg

Die Anwendung von wäßriger Permanganatlösung als Filter für die flammenphotometrische Bestimmung von Kalium (speziell im Blutplasma) empfiehlt K. JAROSZEWICZ[1]. Die 1,8%ige $KMnO_4$-Lösung (Optimalkonzentration) füllt man in eine passend konstruierte Küvette (Abbildung im Original), die an Stelle des Glasfilters in das Flammenphotometer (Zeiss, Modell III) eingesetzt wird. Die Durchlässigkeit des (etwa 48 Std beständigen) Permanganatfilters ist für gleiche Kaliumkonzentrationen kleiner als die des optischen Filters „Zeiss, K 77", das speziell zur Kaliumbestimmung dienen soll. Bei beiden Filtern beobachtet man jedoch die qualitativ gleiche Selektivität für die K-Emision, die durch die Anwesenheit von Ca in der untersuchten Probe nicht beeinflußt wird, und beinahe die gleiche Emissionserhöhung für K in Anwesenheit von Na. Zur exakten Ermittlung des K-Gehaltes im Blutplasma muß man eine größere Anzahl von Eichkurven für die im Blutplasma vorkommenden Bereiche der K- und Na-Konzentration aufstellen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 97—104 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Białystok (Polen). M. HŘIVNÁČ

Kupferbestimmung in biologischem Material. *Über die quantitative Bestimmung kleinster Kupfermengen mit Diäthyldithiocarbaminat* machen K. SCHARRER und E. SCHAUMLÖFFEL[1] eine vorläufige Mitteilung. Als Reagens dient eine Lösung von Blei(II)-diäthyldithiocarbaminat in Chloroform. Kupfer(II)-ionen verdrängen bei

der Extraktion auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte eine äquivalente Menge an Blei(II)-ionen. Die Blei(II)-ionen gehen in die wäßrige Phase über, während Cu^{II} als stark gefärbtes Diäthyldithiocarbaminat bei 436 mμ im Chloroformauszug photometriert werden kann. Die Verdrängungsreaktion wird nur von Elementen gegeben, deren Löslichkeitsprodukt kleiner als das von Pb(II)-diäthyldithiocarbaminat ist. 200 μg Kobalt und Nickel sowie 50 μg Wismut stören nicht. Silber und Quecksilber reagieren vor Kupfer mit Pb(II)-diäthyldithiocarbaminat, bilden jedoch farblose Komplexe, die bei 436 mμ nicht absorbieren. Störungen durch Fe^{III} werden durch Arbeiten über p_H 8 und durch Verwendung eines Hilfskomplexbildners eliminiert. 0—25 μg Kupfer können in Gegenwart verschiedener Fremdionen mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 3% erfaßt werden. — Ausführliche Einzelheiten sollen zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht werden.

[1] Landwirtsch. Forsch. **11**, 59—60 (1958). Justus-Liebig-Univ., Gießen.
H. Zimmer

Über die photometrische Bestimmung von Ultramikromengen Kupfer mit 1,5 Diphenylcarbohydrazid berichten R. W. Turkington und F. M. Tracy[1]. Das Reagens bildet mit Kupfer(II)-ionen in alkalischer Lösung einen Chelatkomplex, der bei 495 mμ noch die Bestimmung von 0,005 ppm Kupfer gestattet. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,1 ppm bis 0,26 ppm erfüllt. — *Ausführung.* 1 ml der zu prüfenden Lösung mit 0,1 —0,26 μg Cu, wird in einer 4 ml-Küvette mit 1 ml Pufferlösung (Clark und Lubs) auf p_H 9,0 gebracht. Nachdem das Volumen auf 3 ml gebracht worden ist, werden 0,2 ml 0,1%ige 1,5-Diphenylcarbohydrazidlösung (in 95%igem Äthanol) zugesetzt, gemischt und zwischen der 4. und 7. min die Absorption gegen einen Blindansatz bei 495 mμ gemessen. Die Standardabweichung beträgt 6%. Störend wirken Cr^{III}-ionen, wenn sie in der gleichen Menge, wie das zu bestimmende Kupfer vorliegen. Für die anderen Ionen sind die Grenzkonzentrationen ermittelt worden. Organische Substanzen, wie Purine und Pyrimidine, hemmen die Reaktion und müssen vorher durch Oxydation mit Salpeter- und Schwefelsäure zerstört werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1699—1701 (1958). Wesleyan Univ. and State Hosp. Middletown, Conn. (USA). H. Zimmer

Eine vereinfachte Methode zur Eisenbestimmung im Urin mit 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin (Bathophenanthrolin) beschreiben M. J. Seven und R. E. Peterson[1]. — *Ausführung.* 5—10 ml Urin werden in einen 250 ml-Erlenmeyer pipettiert, mit 0,75 ml konz. Schwefelsäure sowie 5 ml konz. Salpetersäure versetzt und am Rückfluß auf etwa 250° C erhitzt, bis alle Stickoxyde vertrieben sind und die Lösung nahezu farblos geworden ist. Nach dem Abkühlen spritzt man die Wandungen mit bidest. Wasser ab, gibt durch den Rückflußaufsatz 5 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und erhitzt wieder, bis die Gasentwicklung aufhört. Dieser Vorgang wird mit 2 ml Wasserstoffperoxydlösung wiederholt. Danach hält man 1 Std bei max. 250° C, wäscht die Wandungen mit etwa 20 ml bidest. Wasser und fügt 1—3 Tr. 0,2%ige Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Lösung rosa gefärbt bleibt. Nun gibt man unter Umschütteln 3 ml 20%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 15 ml gesätt. Natriumacetatlösung und 4 ml 0,0025 m Bathophenanthrolinlösung in Isoamylalkohol zu, verschließt den Kolben mit einem Glasstopfen und schüttelt heftig 60—90 sec. Sobald die Phasen sich getrennt haben, entfernt man die wäßrige Phase, überführt die alkoholische Phase in eine Küvette von 10 mm Schichtdicke und photometriert bei 533 mμ gegen einen Reagentien-

blindansatz. Standardproben mit 2—4 μg Fe werden unter den gleichen Bedingungen mitgeführt. Die Färbung entwickelt sich am besten zwischen p_H 4—7, ist spezifisch und ist mehrere Stunden konstant. Der molare Absorptionskoeffizient ist etwa 22400. Der Analysenfehler wird mit $\pm 2\%$ angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2016—2018 (1958). Nat. Inst. Arthritis, Metabolic Diseases, Bethesda, Md. (USA). H. Pohl

Um in Knochen das Verhältnis der organischen zu den anorganischen Bestandteilen zu ermitteln, verwendet G. P. Vose[1] die verschieden starke Absorption, die Röntgenstrahlen durch organische und anorganische Verbindungen erfahren. Bei einer Wellenlänge von 0,413 Å beträgt der Absorptionskoeffizient für die organische Substanz 1,30, für die in den Knochen enthaltenen anorganischen Bestandteile dagegen 14,8. Daraus ergibt sich ein Absorptionsverhältnis von 0,09. Für die Wellenlänge 0,124 Å beträgt dieser Wert 0,36. Eine Änderung des Verhältnisses $Ca:PO_4$ in der Probe beeinflußt die Absorption nur sehr wenig, ebenso liegen die Absorptionskoeffizienten für Kollagen und Fett, den organischen Hauptbestandteilen der Knochen nahe beisammen. Mit Standardproben aus pulverisierter menschlicher Knochenasche (500° C), der 0—70% getrocknetes Casein zugesetzt werden, wird eine Eichkurve aufgestellt. Die Untersuchungen werden mit einer Wellenlänge von 0,310 Å und einer Exposition von 20—100 mA/sec durchgeführt. Es werden je 3 Messungen mit der leeren Zelle und mit der Probesubstanz gemacht. Bei Einwaagen von 1—1,5 g betragen die Fehler rund 1%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1819—1821 (1958). Texas Woman's Univ., Denton, Tex. (USA). G. Denk

Über die Zusammensetzung der Fettstoffe der Arterien-(Aorten-)wand berichten C. J. F. Böttcher, J. G. Keppler, C. C. ter Haar Romeny-Wachter, E. Boelsma-van Houte und C. M. van Gent[1]. Die untersuchten Aorten werden nach Entfernen der Adventitia und möglichst viel Media gefriergetrocknet und dann je 3stündiger Soxhletextraktion mit Aceton, Äthanol, Äther und Methanol-Chloroform (1 : 2) unterworfen. Aus den vereinigten Extrakten werden die Phosphatide durch Dialyse mit Petroläther durch eine Gummimembran nach G. J. van Beers, H. de Iongh und J. Boldingh[2] abgetrennt. Aus dem Dialysat werden die freien Fettsäuren an Amberlite IRA-400, OH-Form, adsorbiert und mit salzsaurem Äthanol nach B. Borgström[3] eluiert. Der Rest der Fettstoffe wird an der Kieselsäuresäule nach D. L. Fillerup und J. F. Mead[4] in *Glycerinester*, *Sterinester* und *freie Sterine* aufgeteilt. Aus den *Phosphatiden*, Glycerin- und Sterinestern werden die Fettsäuren durch Verseifen gewonnen. Sie und die freien Fettsäuren werden nach Überführen in die Methylester der Gaschromatographie unterworfen.

[1] Lancet Nr. **7058**, 1207—1209 (1958). Univ. Leiden (Holland). — [2] Communication to Fourth Conference on Essential Fatty Acids, Oxford (1957). — [3] Acta physiol. scand. **25**, 111 (1952). — [4] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **83**, 574 (1953).
E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung der Gesamtfettstoffe in der Cerebrospinalflüssigkeit (CSF) geben W. W. Tourtellotte, A. J. Vander, B. A. Skrentny und R. N. DeJong[1] an. Die Methode beruht auf der Dichromatoxydation nach W. R. Bloor[2] und bedient sich des Extraktionsverfahrens von E. Robins, O. H. Lowry, K. M. Eydt und R. E. McCaman[3]. Durch Ermittlung optimaler Bedingungen gelingt es, die Empfindlichkeit auf das 500—1000fache der bekannten Methoden

zu steigern. — *Ausführung.* 3 ml CSF pipettiert man langsam in ein 12×75 mm-Spitzglas, das 750 μl 50%ige Trichloressigsäure (TCE) enthält, schüttelt, verschließt mit Parafilm und läßt 15 min im Eiswasserbad stehen. Nach abermaligem Schütteln zentrifugiert man 20 min bei 4° C mit 2600 U/min. Dann wäscht und zentrifugiert man in gleicher Weise 2 mal mit je 750 μl 5%iger TCE. Die Überstände werden verworfen. Den Niederschlag versetzt man mit 100 μl 0,2 n Kaliumacetatlösung in abs. Äthanol, schüttelt, nimmt aus dem Eisbad, läßt 10 min bei Raumtemperatur stehen, schüttelt wieder, verschließt mit Parafilm und zentrifugiert bei Raumtemperatur 20 min mit 2600 U/min. Den Überstand bringt man in ein 1 ml-Meßkölbchen und extrahiert den Rückstand unter Schütteln und Zentrifugieren wie oben noch 2 mal mit je 300 μl abs. Äthanol, wobei man das letzte Mal vor dem Zentrifugieren mit entfettetem Gummistopfen + Parafilm verschließt und im Wasserbad auf 60° C erhitzt. Die vereinigten Auszüge läßt man abkühlen und füllt mit abs. Äthanol zur Marke (1 ml) auf. 250 μl pipettiert man in ein 7×70 mm-Gläschen und verdampft den Alkohol unter Vakuum in einem Zentrifugalverdampfer[4] in 60—90 min, wobei man mit einer Infrarotlampe erwärmen kann. Zur Entfernung der Essigsäure versetzt man den Rückstand mit 100 μl 3 n Phosphorsäure und verfährt wie oben angegeben, aber bei höherer Temperatur (~ 65° C) und für 90—120 min. In das Gläschen gibt man 40 μl Dichromatreagens (unter Erwärmen und Rühren löst man 2 g Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure und füllt mit Schwefelsäure auf 100 ml auf), schüttelt, bedeckt mit Aluminiumfolie und setzt für 20 min in ein Mikrodampfbad (der obere Teil des Röhrchens steht als Kondensor heraus), kühlt einige Minuten im Eiswasserbad ab, zentrifugiert das Kondenswasser an der Wandung nach unten, setzt 40 μl Wasser zu und schüttelt. In einer 1 cm-Mikroküvette mißt man die Extinktion bei 600 mμ. Da alle in Frage kommenden Fettstoffe praktisch den gleichen Oxydationswert wie Cholesterin aufweisen, stellen Verff. damit die Eichkurve auf. Sie ist in einem Bereich von 2—29 μg Cholesterin linear und entspricht der Gleichung $y = -0{,}646 + 26{,}059\,x$ (bei Extinktion × 1000), so daß sie praktisch durch den Nullpunkt läuft. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: (Extinktion × 1000 × 100)/(26 × Milliliter CSF) — 0,004 × Milligramm Eiweiß/100 ml CSF = Milligramm Fettstoffe/100 ml CSF. Der Ausdruck 0,004 × Milligramm Eiweiß/100 ml CSF ist eine Eiweißkorrektur, die durch die Reduktionswirkung der in den Extrakt übergehenden Eiweißspuren bedingt ist. Die Eiweißbestimmung erfolgt nach O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr und R. J. Randall[5].

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 481—490 (1958). Univ. Hosp. und Univ. Med. School, Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **170**, 671 (1947). — [3] J. biol. Chemistry **220**, 661 (1956). — [4] Albers, W. u. O. H. Lowry: Analyt. Chemistry **27**, 1829 (1955); vgl. diese Z. **153**, 458 (1956). — [5] J. biol. Chemistry **193**, 265 (1951).

E. Müller, Würzburg

Über die Rundfilterchromatographie von Phosphatiden berichten R. F. Witter, G. V. Marinetti, L. Heicklin und M. A. Cottone[1]. Die Erfahrungen mit der auf- und absteigenden Papierchromatographie von Phosphatiden[2] machen sich Verff. zunutze. Mit den Laufmittelsystemen 2,6-Dimethyl-4-heptanon-Essigsäure (30 : 5), 3-Methyl-2-butanon-Essigsäure (30 : 3), Octanol-Lutidin-Essigsäure (45 : 2,5 : 5) und Chloroform-Lutidin-Essigsäure (20 : 30 : 5) erzielt man auf Rundfiltern von 15 cm ⌀, Whatman Nr. 1, gute Trenneffekte. Die zu prüfenden Substanzen sind in Isoamylalkohol-Benzol (1 : 1) gelöst. Man trägt 10—20 μl, die 15—30 μg eines Phosphatides oder 60—80 μg eines Gewebsextraktes enthalten, im Zentrum auf. Oder man trägt auf der Peripherie eines Zentralkreises von 3 cm ⌀ auf einer Bogenlänge von 90° 4 μl auf, die 3—5 μg einer Substanz oder 15—20 μg

Extrakt enthalten. Das Sichtbarmachen erfolgt in üblicher Weise. Falls den Tieren (Ratten) radioaktives Orthophosphat injiziert wird, ist auch Radioautographie möglich. Mit der zweiten Methode läßt sich noch 1 μg Phosphatid nachweisen, bei Radioaktivität noch viel weniger. Die R_f-Werte von 6 Substanzen in den 4 Laufmittelsystemen sind in einer Tabelle angegeben und 2 Abbildungen illustrieren die Trennung.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1624—1625 (1958). School Med. Dent., Rochester, N. Y. (USA). — [2] MARINETTI, G. V., R. F. WITTER u. E. STOTZ: J. biol. Chemistry **226**, 475 (1957). — ROUSER, G., G. V. MARINETTI, R. F. WITTER, J. F. BERRY u. E. STOTZ: J. biol. Chemistry **223**, 485 (1956). — WITTER, R. F., G. V. MARINETTI, A. MORRISON u. L. HEICKLIN: Arch. Biochem. Biophysics **68**, 15 (1957); vgl. diese Z. **163**, 457 (1958). E. MÜLLER, Würzburg

Die Bestimmung von Carnitin (γ-Trimethylamino-β-hydroxybuttersäure) in biologischem Material neben Cholin (β-Trimethylaminoäthanol) und Betain (β-Trimethylaminoessigsäure) gelingt nach S. FRIEDMAN[1] durch chromatographische Abtrennung des ersten und Veresterung des Eluates. Das zu untersuchende Material muß vor der Chromatographie enteiweißt werden. Über eine IRC-50-Säule wird das Cholin entfernt. Die 8 × 90 mm-Säule wird mit 2,5 ml einer Harzsuspension in der Natriumform beschickt. Dann läßt man 12 ml 0,1 n Natriumphosphatlösung (p_H 7,0) durchlaufen und wäscht anschließend mit 12 ml Wasser nach. Die Säule darf niemals trocken werden. 1—2 ml der gereinigten, zentrifugierten Lösung werden mit 1 ml 0,1 m Natriumphosphatlösung (p_H 7,0) gemischt und auf die so vorbereitete Säule gegeben. Mit 10—15 ml Wasser wird nachgewaschen und die gesammelten Eluate werden auf dem Wasserbad bei 80° C verdampft. Dann gibt man 10 ml absolutes Äthanol, 2 Tr. konz. Salzsäure zu und verschließt den Erlenmeyer-Kolben mit einem lose passenden Marmorstopfen. Nach einstündigem Schütteln im Wasserbad von 80° C wird der saure Alkohol verdampft. Hierauf versetzt man mit 1 ml 60%iger K_2HPO_4-Lösung, schüttelt gut durch, gibt 300 mg trockenes Natriumcarbonat zu und schüttelt wieder um. Nun werden 0,5 ml einer frisch bereiteten Lösung von 75 mg-% Bromphenolblau in 30%iger K_2HPO_4-Lösung zugegeben und umgeschüttelt. Nach 10 min versetzt man mit 5 ml gewaschenem Äthylenchlorid (ausgewaschen mit $^1/_5$ Vol 1 n Natronlauge, dann mit $^1/_5$ Vol 1 n Salzsäure und schließlich 3—4 mal mit $^1/_2$ Vol Wasser), das 4% ebenso gewaschenen Isoamylalkohol enthält. Nach 10 minutigem kräftigem Schütteln wird die Lichtabsorption der oberen Schicht bei 602 mμ gemessen. An Hand von Beispielen werden die Brauchbarkeit der Methode und der Einfluß anderer Substanzen erörtert.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **75**, 24—30 (1958). Nat. Inst. Arthritis a. Metabolic Diseases, Bethesda, Md. (USA). B. ROSSMANN

Ein neues colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Sphingosin (Sp) in Lipoiden hat T. SAKAGAMI[1] entwickelt. — *Arbeitsweise.* Man verreibt frisch präpariertes und gewogenes Gewebe in einem Mörser mit Trockeneis, gibt je Gramm Analysenmaterial 50 ml Äthanol zu, erhitzt 1 Std lang unter Rückfluß, filtriert und extrahiert den Rückstand auf gleiche Weise mit Äthanol. Nach Verdampfen der vereinigten Auszüge im Stickstoffstrom im Vakuum löst man den trockenen Rückstand in Chloroform. Einen 0,3—2,0 mg Sphingolipoid entsprechenden Teil der $CHCl_3$-Lösung dampft man im Wasserbad im Vakuum zur Trockne ein, gibt 10 ml gesättigte Bariumhydroxydlösung zu, erhitzt 6 Std lang unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad, versetzt dann mit 1 ml konz. Salzsäure und setzt das Erhitzen noch 1 Std lang fort. Nun alkalisiert man das auf Raumtemperatur

gekühlte Hydrolysat mit Natronlauge, schüttelt 3mal mit je 10 ml $CHCl_3$ aus, evakuiert die vereinigten $CHCl_3$-Auszüge auf dem Wasserbad, nimmt den Trockenrückstand in Benzol auf, überführt die erforderlichenfalls filtrierte Lösung quantitativ in einen Meßkolben und füllt bis zur Marke mit Benzol auf. Einen 0,03—0,5 mg Sp entsprechenden Anteil der Benzollösung versetzt man mit 10 mg Bleitetraacetat, läßt 10 min lang bei 75° C stehen, fügt einige Tropfen Glycerin zu und erhitzt weiter bis zur völligen Reduktion des Bleisalzes. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man mit 20 ml Petroläther und 1 ml Wasser, schüttelt und überführt die organische Phase in ein anderes Reagensglas mit Schliffstopfen. Nach erneutem Ausschütteln der wäßrigen Schicht mit 5 ml Petroläther verdampft man die vereinigten Auszüge im Vakuum zur Trockne, löst den Rückstand in 1 ml Eisessig, versetzt die Lösung mit 10 ml Schiff-Reagens (s. u.) und läßt 24 Std lang stehen. Dann fügt man 10 ml SO_2-Wasser (s. u.) zu, mischt und schüttelt kräftig mit 10 ml Isoamylalkohol durch. Nach anschließendem 10 min langem Zentrifugieren bestimmt man die Extinktion der Isoamylalkoholschicht im Spektrophotometer (E_1) gegenüber einem gleich behandelten, jedoch nicht mit Bleitetraacetat oxydierten Ansatz (E_2). $(E_1 - E_2) \cdot 250$ ergibt Mikrogramme Sp in 10 ml Isoamylalkohol. Alle Reagentien müssen aldehydfrei sein. — *Schiff-Reagens.* Man löst 1 g Fuchsin in 700 ml siedendem Wasser, filtriert nach dem Abkühlen in einen 1 l-Meßkolben aus braunem Glas, fügt 50 ml 2 n Salzsäure und 5 g $NaHSO_3$ zu, mischt, füllt mit Wasser auf 1 l auf und läßt an einem kühlen und dunklen Ort bis zur vollständigen Entfärbung stehen. — *SO_2-Wasser.* Man verfährt wie bei der Herstellung von Schiff-Reagens ohne Zusatz von Fuchsin.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **45**, 313—317 (1958). Univ. Sapporo (Japan).
K. Söllner

Eine Methode zur Bestimmung von Phenylbrenztraubensäure im Harn und ihre Anwendung bei der diätischen Behandlung der Phenylbrenztraubensäure-Oligophrenie teilen A. Følling und S. Sydnes[1] mit. — *Ausführung.* Den Harn stellt man unter Kontrolle von Indicatorpapier mit konz. Salzsäure auf p_H 2,2 ein. Davon füllt man je nach Menge der vorhandenen Phenylbrenztraubensäure (PBS) 0,1—2,0 ml mit 0,1 m Glykokoll-Salzsäurepufferlösung von p_H 2,2 auf 2,25 ml auf und läßt 1 Std stehen. Dann setzt man 0,25 ml einer wäßrigen Lösung von $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (50/100, g/v) zu und mißt nach 1 min die Extinktion bei 600 mμ in einer 1 cm-Küvette gegen obige Pufferlösung. Das Farbmaximum bleibt nur 10—15 sec bestehen. Nach 1 Std mißt man abermals die Extinktion (Minimum, durch andere Stoffe bedingt) und zieht den Wert vom ersten ab. Mit 0,05—0,30 mg Phenylalanin legt man eine Eichkurve an, aus der man die Werte entnimmt. Oberhalb 20° C verschwindet das Maximum schnell, so daß man die Probe vor dem Ansatz am besten in den Kühlschrank stellt. Im allgemeinen kommt man mit 0,1—0,2 ml Harn aus, wenn aber wenig PBS vorhanden ist, muß man mehr, bis zu 2,0 ml nehmen; es lassen sich 1—2 mg PBS/24 Std-Harn bestimmen. Phosphorsäure muß vor der Bestimmung mit MgO gefällt werden.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 355—358 (1958). Rikshosp. Oslo (Norwegen).
E. Müller, Würzburg

Über die Elektrophorese von Erdnußproteinen berichten H. R. Cama, D. A. Malik und R. Nath[1]. Verff. haben aus Erdnußmehlen, die nach 4 verschiedenen Methoden aufbereitet worden sind, die Proteine mit Wasser und Pufferlösung extrahiert und die erhaltenen Proteinextrakte elektrophoretisch untersucht. — *Arbeitsweise.* Jeweils 2,0 g der vorbereiteten Mehlproben, die nach den von S. Bala-

SUNDARAM und Mitarb.[2] angegebenen Verfahren entfettet worden sind, werden zur Extraktion der Proteine mit 20,0 ml Wasser bzw. 0,1 n Veronalpufferlösung (p_H 8,6) 2 Std bei Raumtemperatur geschüttelt (Schüttelmaschine). Man zentrifugiert anschließend 15 min bei 2000 U/min, dialysiert den klaren Überstand zunächst 12 Std bei 4° C, danach 4 Std unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur gegen jeweils 200,0 ml 0,1 n Veronalpufferlösung und filtriert (Whatman Nr. 42). Die erhaltenen Extrakte werden durch Elektrophorese bei einem Spannungsabfall von 3,4 V je cm analysiert. Die Analysenergebnisse sind in einer ausführlich angelegten Tabelle der Originalarbeit zusammengefaßt. In den wäßrigen Proteinextrakten sind 3, zum Teil auch 4 Komponenten nachgewiesen worden, deren Anteil oft stark variiert hat, je nachdem, unter welchen Extraktionsbedingungen das Öl aus den Erdnußmehlen herausgelöst worden ist. Die Pufferextrakte zeigen bei der Elektrophorese keine wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Mehlproben.

[1] J. Nutrit. **66**, 123—128 (1958). Indian Inst. of Sci., Bangalore (Indien). — [2] BALASUNDARAM, S., H. R. CAMA, D. A. MALIK u. C. VENKATESHAN: J. Nutrit. **66**, 75 (1958). K. MACHNER

Zur Unterdrückung elektroendosmotischer Effekte bei der Elektrophorese von Serumproteinen in Gelen hat S. A. KARJALA[1] die Elektrophorese in Gelen vorgenommen, die 2% Stärke enthalten. — *Vorschrift.* 1,5 g sehr sorgfältig gereinigtes Agar werden in 40 ml Wasser in der Wärme gelöst. 2 g Kartoffelstärke, in 5 ml Wasser suspendiert, werden dann in die heiße Agarlösung eingesprüht. Die Reste der Stärkesuspension werden mit 10 ml Pufferlösung doppelter Ionenstärke (Boratpufferlösung nach O. SMYTHIES[2] vom p_H-Wert 8,8) in die Agarlösung übergeführt, schließlich wird mit Pufferlösung auf 100 ml aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln entsteht bei Ausgießen und Erstarren ein durchsichtiges homogenes Gel. 10 ml Agarlösung werden für eine Fläche von 5×15 cm verwendet. Als Stromzuführung dienen mit warmer Gellösung benetzte Papierstreifen. Die 2 μl-Proben werden in gestanzte Löcher eingefügt, bei 380—400 V wird mit 4,5 mA 2 Std elektrolysiert. Danach wird 1 Std mit 70%igem Alkohol fixiert, über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und mit Azocarmin gefärbt, mehrfach mit 5%iger Essigsäure gewaschen. Auch Proben von 50—200 μl lassen sich verarbeiten: Auf $3{,}2 \times 30$ cm großer Gelplatte (60 ml) wird dann bei 3—6 mA 16—17 Std elektrolysiert. Zur Auswertung nach LOWRY[3] wird die Gelplatte in 2 mm-Segmente zerschnitten. — Die Unterdrückung der endosmotischen Wanderung ist dem Stärkegehalt annähernd proportional, erreicht aber bei 2% eine obere Grenze. — Auch über einige immunoelektrophoretische Versuche mit analogem Ergebnis wird berichtet.

[1] Makromolekulare Chem. **28**, 103—113 (1958). Univ. Houston, Tex. (USA). — [2] Biochemic. J. **61**, 629 (1955). — [3] LOWRY, O. H., N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR u. R. J. RANDALL: J. biol. Chemistry **193**, 265 (1951). K. CRUSE

Über neue Versuche zur zweidimensionalen elektrochromatographischen Trennung von Eiweißen, Fetten und Kohlenhydraten in Humanserum nach der früher angegebenen Methode[1] berichten M. KELER-BAČOKA, Z. PUČAR und M. PETEK[2], insbesondere in der Anwendung als diagnostisches Hilfsmittel in pathologischen Fällen. Auch im Serum eines Kranken decken sich, wie bei Normalserum, stets die auf Eiweiße und die auf Kohlenhydrate angefärbten Elektrochromatogramme, es werden lediglich Unterschiede in der Intensitätsverteilung festgestellt. Glucide bleiben somit auch unter den angewendeten Versuchsbedingungen an die Proteinkomponenten gebunden. Allein an den auf Lipoide und Lipoproteine angefärbten Elektrochromatogrammen werden für bestimmte Krankheitsbilder

charakteristische quantitative Veränderungen feststellbar. Aus 80 untersuchten Fällen werden auf Grund der Mengenverschiebungen der einzelnen Lipoidfraktionen fünf charakteristische Typen herausgestellt.

[1] Pučar, Z., u. M. Petek: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **308**, 241 (1957); vgl. diese Z. **166**, 229 (1959); Z. Pučar, M. Keler-Bačoka u. M. Petek: Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **309**, 43 (1957); vgl. diese Z. **166**, 229 (1959). — [2] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 335—342 (1958). Univ. und Inst. „Ruder Boskovic", Zagreb (Jugoslawien). K. Cruse

Elektrophorese von Proteinen in einem Dichtegradienten. P. A. Charlwood und A. H. Gordon[1] berichten über *Versuche zur Elektrophorese von Proteinen* nach der Methode von H. Svensson, L. Hagdahl und K. D. Lerner[2] mit Dichtegradienten, wobei in einer Modifizierung der Methode insbesondere auf die Reproduzierbarkeit und auf die Vollständigkeit der Trennungen geprüft wird. Verwendet wird die Apparatur von H. Svensson[2] mit einer Verbesserung für den Austritt von Luftblasen. Die Apparatur ist in ihrem wesentlichen Aufbau erneut beschrieben. Der Elektrophorese unterworfen wird *Humanalbumin* (30 mg) in 0,025 m Boraxlösung (p_H 9,2) mit durch Rohrzucker erzeugtem Gradienten (45 Std Elektrolyse mit 23—17 mA). Die Analyse in 40 Fraktionen von 2—3 ml (1—2 ml/min) bei 279 mμ ist hervorragend gut reproduzierbar. 20 mg *Hämoglobin* und 30 mg *Albumin* werden unter denselben Bedingungen in 40 Std vollkommen getrennt (Analyse auf Hämoglobin bei 540 mμ, auf Albumin mittels Scintillationszählers nach Indizierung mit ^{131}J). Die Fraktion mit maximaler Aktivität eilt stets der Fraktion mit maximaler optischer Dichte voraus. Es werden auch Absorptionskurven bei Elektrophorese von 50 mg *Insulin* in 0,025 m Ammoniumacetatlösung (p_H 9,0) mit durch Äthylalkohol erzeugtem Gradienten angegeben. (16 Std bei 21—20 mA und 44 Std bei 16—14 mA), bei denen deutlich ein unsymmetrischer aber ebenfalls gut reproduzierbarer Verlauf beobachtet wird (Analyse bei 279 mμ).

[1] Biochemic. J. **70**, 433—438 (1958). Nat. Inst. Med. Research, London (England). — [2] Science Tools **4**, 1 (1957). K. Cruse

Die Xylosebestimmung in Urin und Serum führt J. Schmör[1] mit Thymol-Schwefelsäure durch. Die die Farbreaktion störende Glucose wird durch Vergärung mit Hefe entfernt. Die *Blutproben* sollen bald nach Entnahme verarbeitet werden, da Xylose in die roten Blutkörperchen eindringt und dann nicht mehr erfaßt wird. — *Ausführung.* Vor der Verabreichung der Xylose werden 3 ml Blut für Blindproben entnommen. Zur *Bestimmung im Serum* werden in einem Reagensglas 0,2 ml Serum, 1,3 ml 0,9%ige Natriumchloridlösung und 0,5 ml Hefesuspension (2,0 g Bäckerhefe 2mal mit 0,9%iger Natriumchloridlösung waschen und die gewaschene Hefe mit 8 ml der NaCl-Lösung gut vermischen) gemischt und 20 min bei 37° C inkubiert. Man gibt 1 ml dieser Probe in einem Zentrifugenglas zu 1 ml 12%iger Trichloressigsäure, zentrifugiert den entstandenen Niederschlag bei 1000 U/min ab und pipettiert 1 ml der klaren überstehenden Lösung in 1,5 ml Wasser. Diese Lösung unterschichtet man im kalten Wasserbad mit 5,0 ml Thymol-Schwefelsäure (250 mg Thymol in 100 ml konz. Schwefelsäure, D 1,84 gelöst), mischt unter fließendem Wasser sorgfältig und stellt sie 10 min in ein siedendes Wasserbad. Man kühlt ab und colorimetriert im Elko II oder Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 bei 1 cm Schichtdicke gegen eine 1%ige Xyloselösung. — Zur *Bestimmung im Urin* (verwendete Menge 0,4 ml) muß dieser zunächst durch Bleiacetat (0,2 ml einer 20%igen Lösung) geklärt werden. Das überschüssige Blei wird mit 0,2 ml 1 n Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag durch Filtration durch ein Doppelfilter (Kohlen- und

Papierfilter Schl. & Sch. 602 h) entfernt, der Urin durch Zugabe von 3,2 ml 6%iger Trichloressigsäure enteiweißt und wie oben beschrieben weitergearbeitet.

[1] Ärztl. Laboratorium **4**, 222—225 (1958). Univ. Graz (Österreich).

URSULA BAUMANN

Für die Bestimmung von Glucose in Fischblut wenden L. R. MURRELL und P. F. NACE[1] das von ihnen abgeänderte Mikroverfahren von FOLIN-MALMROS an. — *Ausführung.* Für die Aufstellung der Eichkurve bringt man je 0,1 ml 0 bis 250 mg-% Glucose in benzoesäuregesättigtem Wasser enthaltende Standardlösungen in mit je 10,0 ml Wolframsäurelösung (WSL, siehe unten) beschickte Zentrifugengläser, mischt durch Einblasen von Luft, zentrifugiert 5 min lang nachdem die Mischungen 15 min lang gestanden hatten, pipettiert je 0,5 ml der überstehenden Flüssigkeiten in 0,5 ml WSL enthaltende Photometerröhren, fügt je 0,5 ml einer Lösung von 250 mg hexacyanoferrat(II)-freiem Kaliumhexacyanoferrat(III) in 500 ml dest. Wasser hinzu und bringt die Röhren für 15 sec in siedendes Wasser. Dann versetzt man jedes Rohr mit 0,5 ml Pufferlösung (siehe unten), verschließt sie lose und erhitzt weitere 15 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen auf 25—30° C versetzt man den Inhalt jeder Röhre mit je 1,0 ml Eisen-Duponol-Lösung (siehe unten), dann mit je 3,0 ml dest. Wasser, mischt und bestimmt nach 10 min langem Stehen die Extinktion bei 630—640 Å (Diagramm im Original). Zur Ermittlung des Glucosegehaltes von Fischblut entnimmt man von diesem 0,1 ml und verfährt wie beschrieben. — *Wolframsäurelösung.* Zu 480 ml dest. Wasser gibt man gleichzeitig unter Rühren 10,0 ml 10%ige, mit n Salzsäure auf p_H 7,0 eingestellte Natriumwolframatlösung und 10,0 ml 0,67 n Schwefelsäure. — *Pufferlösung.* Man löst 4,0 g wasserfreies Natriumcarbonat in 20—25 ml dest. Wasser, fügt 75 ml frisch hergestellte 1%ige Kaliumcyanidlösung zu und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. Die p_H 10,5—11,0 zeigende Lösung muß frisch zubereitet werden. — *Eisen-Duponol-Lösung.* Man löst 0,10 g kristallisiertes Eisen(III)-ammoniumsulfat in 10—15 ml dest. Wasser, gibt 5,0 ml 85%ige Phosphorsäure zu und mischt. Dann fügt man eine Lösung von 0,30 g Natriumlaurylsulfat (Duponol) in 30—40 ml Wasser zu und verdünnt mit Wasser auf 100 ml.

[1] Canad. J. Biochem. **36**, 1121—1124 (1958). McMaster Univ. Hamilton, Ont., (Canada), and Marine Biol. Lab. Woods Hole, Mass. (USA). K. SÖLLNER

Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung von Glucose in biologischen Flüssigkeiten mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) beschreibt H. V. STREET[1]. *Arbeitsweise* für *Blut, Cerebrospinalliquor* und 1 + 4 oder 1 + 9 mit Wasser verdünntem *Urin.* Man gibt in einem Zentrifugenglas 0,2 ml des Analysenmaterials zu 1,6 ml einer wäßrigen Lösung von 15 g wasserfreiem Natriumsulfat und 6 g $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ im Liter, läßt 5 min lang stehen, fügt dann 0,2 ml 0,33 n Schwefelsäure zu, schüttelt durch und zentrifugiert. 1 ml des klaren Zentrifugates versetzt man mit 1 ml alkalischem Kupferreagens (Cu-R, siehe unten), fügt 2 Tr. Murexidreagens (siehe unten) zu und titriert mit 0,005 m Na_2 · ÄDTA-Lösung im durchscheinenden Lichte einer 60 Watt-Lampe von Gelb über Rosa nach Purpurviolett (Verbrauch A). Auf gleiche Weise titriert man eine Mischung von je 1 ml dest. Wasser und Cu-R als Leerwert (L), sowie eine Mischung von je 1 ml Glucoselösung (10 mg reinste Glucose mit gesätt. Benzoesäurelösung auf 100 ml aufgefüllt) und Cu-R als Standard (S). Der Gehalt des Untersuchungsmaterials ist an Glucose in Milligramm/100 ml = (L-A/L-S) · 100. Enthält die Analysenprobe mehr als 600 mg Glucose in 100 ml, so setzt man hiervon entsprechend geringere Mengen ein. — *Alkalisches Kupferreagens.* Man löst je 25 g wasserfreies Natriumcarbonat und Kaliumnatriumtartrat in 600 ml dest. Wasser, das 40 ml 1 n Natronlauge

enthält. Hierzu gibt man eine Lösung von 6 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 100 ml Wasser und füllt mit Wasser auf 1 l auf. — *Murexidreagens.* Man schüttelt 0,5 g gepulvertes Murexid mit dest. Wasser, zentrifugiert und benützt das Zentrifugat als Indicator.

[1] Analyst **83**, 628—634 (1958). Crumpsall Hosp., Manchester (England). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1026 (1956); vgl. diese Z. **155**, 354 (1957). K. Söllner

Über die Bewertung von Glucosebestimmungen in unbehandelten Serumproben berichten M. Weissman und B. Klein[1]. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß Blutproben spätestens nach 1 Std auf Glucose untersucht werden müssen, weil andernfalls merkliche Verluste durch Glykolyse eintreten. Die Glykolyse wird bei Raumtemperatur verhindert durch Zusatz von 50 mg Natriumfluorid + 5 mg Thymol zur Probe. Die Glucosebestimmung nach Nelson-Somogyi wird dadurch nicht beeinflußt.

[1] Clin. Chemistry **4**, 420—422 (1958). Veterans Admin. Hosp., Bronx, N.Y. (USA).
E. Müller, Würzburg

Eine schnelle Methode zur spezifischen Bestimmung von Aldosacchariden in Körperflüssigkeiten teilt E. Hultman[1] mit. Die Methode beruht auf der Entdeckung, daß Aldosen mit o-Toluidin einen blaugrünen Farbkomplex bilden, Ketosen reagieren nicht. Die Reaktion ist empfindlich gegen Wasser, dessen Konzentration 10% nicht übersteigen darf. — *Ausführung. Blut.* 0,1 ml Gesamtblut läßt man in 1 ml 3%ige Trichloressigsäure einfließen. Nach Zentrifugieren mischt man 0,2 ml Überstand im Reagensglas mit 3 ml 6%iger Lösung von o-Toluidin in Eisessig, erwärmt 8 min im siedenden Wasserbad, kühlt und mißt die Extinktion gegen einen Reagensblindansatz bei 625 mμ. In gleicher Weise laufen Glucosestandardansätze mit, aus denen man die Werte ermittelt. Es lassen sich so 20—800 mg Aldose/100 ml bestimmen. Durch Ändern der Blutverdünnung mit Trichloressigsäure lassen sich noch niedrigere Werte ermitteln. Bei *Serum* und *Plasma* erübrigt sich eine Eiweißfällung. — *Harn.* 0,004 ml Harn + 3 ml 2%ige Lösung von o-Toluidin in Eisessig erwärmt man ebenfalls 8 min, kühlt und verfährt wie oben. Benzoesäure stört nicht und kann als Konservierungsmittel benutzt werden. Das o-Toluidin muß sehr rein sein; das Reagens muß täglich angesetzt werden. Metalle stören.

[1] Nature (London) **183**, 108—109 (1959). St. Erik's Hosp., Stockholm (Schweden).
E. Müller, Würzburg

Methoden für Nachweis und Bestimmung von Harnporphyrinen gibt K. Schwandt[1] an. Als Routinemethode für das Apothekenlaboratorium haben sich folgende Verfahren nach den bekannten Prinzipien[2,3] bewährt. — *Ausführung. Coproporphyrin.* 10 ml Harn versetzt man mit 0,5 ml Essigsäure und schüttelt 2—3 mal je 5 min mit je 20 ml peroxydfreiem Äther aus. Den Äther wäscht man 10 mal mit je 2 ml Wasser und schüttelt ihn 3 mal mit je 2 ml 0,5 n Salzsäure aus. Die vereinigten Salzsäureausschüttelungen füllt man mit 0,5 n Salzsäure auf 10 ml auf und mißt die Extinktion bei 400—405 mμ. Der millimolare Extinktionskoeffizient beträgt für Coproporphyrin 442. — *Uroporphyrin.* Den ausgeschüttelten Harn versetzt man mit 2 ml 10%iger Bleiacetatlösung, filtriert ab und wäscht gut. Auf den Niederschlag gießt man 0,5 n Salzsäure und wäscht gut mit der Säure nach, bis das Filtrat 10 ml beträgt. In der salzsauren Lösung mißt man die Extinktion bei etwa 405 mμ. Der millimolare Extinktionskoeffizient für Uroporphyrin ist ebenfalls 442.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **98**, 1344—1346 (1958). Katharinenhosp.-Apoth., Stuttgart. — [2] Brugsch, J.: Porphyrine, Barth-Verlag, Leipzig 1952. — [3] Kehl, R., und B. Günter: Klin. Wochenschr. **32**, Heft 5/6 (1954). E. Müller, Würzburg